PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 13 — 1. Juli 1936. Redaktionsschluß für Nr. 15 am 15. Juli 1936. — 37. Jahrgang

INHALT:

Abhandlungen:

W. Meißner und Fr. Heidenreich, Über die Änderung der Stromverteilung und der magnetischen Induktion beim Eintritt der Supraleitfähigkeit. S. 449.

H. Ebert und C. Tingwaldt, Ausdehnungsmessungen bei Temperaturen bis 2000° C. S. 471.

E. Justi und H. Scheffers, Über den elektrischen Widerstand des Goldes bei tiefen Temperaturen im magnetischen Transversalfeld II. S. 475.

V. S. Vrkljan und M. Katalinić, Zur Frage der molekularen Schwarmbildung in binären Flüssigkeitsgemischen. S. 482.

Besprechungen:

Ph. Frank, Das Ende der mechanistischen Physik. S. 487.

F. Leiri, Eine Theorie vom Hören als Folge von Mikrophonwirkungen im Ohr. S. 488.

G. B. B. M. Sutherland, Infra-Red and Raman Spectra. S. 488.

Nachrichten. S. 488.

ABHANDLUNGEN.

Über die Änderung der Stromverteilung und der magnetischen Induktion beim Eintritt der Supraleitfähigkeit.

Von W. Meißner und Fr. Heidenreich.

(Teilweise nach Messungen von W. Meißner sowie von W. Meißner und R. Ochsenfeld.)

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Einleitung.

Über einen Teil der Messungen, die im folgenden behandelt sind, ist schon von W. Meißner und R. Ochsenfeld[1]) kurz berichtet worden. Weitere vorläufige Mitteilungen finden sich in Vorträgen von W. Meißner im Deutschen Kälteverein[2]), auf der Physikertagung in Pyrmont[3]), auf der Londoner Tagung über Supraleitfähigkeit[4]) sowie in Referaten von ihm[5]). Eine ausführliche Veröffentlichung wurde durch äußere Umstände[6]) verzögert. Ein größerer Teil der Resultate, die im folgenden mitgeteilt werden, ist bisher noch nicht bekanntgegeben.

Den ersten Anlaß zu den Messungen über die Änderung der Magnetfeldverteilung in der Nähe von Supraleitern bei Eintritt der Supraleitfähigkeit gaben Messungen von W. Meißner über die Sprungkurven von polykristallinem Zinn sowie von Zinneinkristallen ohne Kommutieren des Meßstromes. Über diese Versuche hat W. Meißner schon in der Physikalischen Vortragswoche der Technischen Hochschule Zürich 1933 kurz berichtet[1]). Aus den Messungen wurde bereits damals der Schluß gezogen, daß die Stromverteilung im supraleitenden Zustand nicht dieselbe wie im nicht supraleitenden sein kann. Dies wurde durch Messungen des Magnetfeldes nahe der Oberfläche von stromführenden supraleitenden Schleifen, die daraufhin mit Ochsenfeld angestellt wurden, bestätigt. Schließlich gaben diese Messungen, wie weiter unten näher ausgeführt ist, den Anlaß, die Magnetfeldverteilung in der Nähe von nicht stromführenden Supraleitern beim Eintritt der Supraleitfähigkeit zu untersuchen, wobei der neue magnetische Effekt, die Änderung der magnetischen Induktion im Supraleiter bei Eintritt der Supraleitfähigkeit, gefunden wurde.

1. Änderung der Stromverteilung bei Eintritt der Supraleitfähigkeit.

Wie in der Einleitung erwähnt, wurden die Versuche über die Änderung der Stromverteilung veranlaßt durch Versuche über die Übergangskurve zur Supraleitfähigkeit für Zinn.

Früher hatte man diese Kurven, um Thermokräfte auszuschalten, so bestimmt, daß der

1) Naturw. **21**, 787, 1933.
2) Zeitschr. f. d. ges. Kälteindustrie **41**, 125, 1934.
3) Zeitschr. f. techn. Phys. **15**, 507, 1934.
4) Proc. Roy. Soc. London A **152**, 13, 1935.
5) Zeitschr. d. Ver. dtsch. Ing. **78**, 1330, 1934; Elektrotechn. Zeitschr. **56**, 1061, 1935; Handb. d. Experimentalphys. XI, 2, S. 248ff.
6) Vorzeitiges Ausscheiden von Dr. Ochsenfeld wegen Berufung ins höhere Lehramt, Berufung von W. Meißner an die Technische Hochschule München, Krankheit und vorzeitiges Ausscheiden des neuen Mitarbeiters Dr. Heidenreich und anderes.

1) Helvetica Physica Acta **6**, 414, 1933.

Widerstand für einzelne Punkte der Kurve unter Kommutierung des Meßstromes und des Stromes in dem zur Messung benutzten Kompensationsapparat festgestellt wurde. Es ergab sich dann

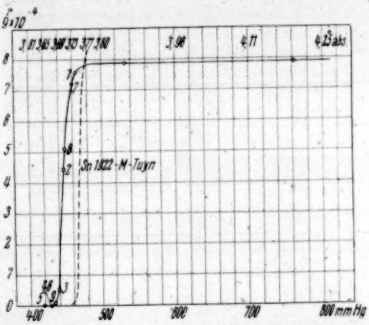

Abb. 1. Sprungkurve von polykristallinem Zinn bei Kommutieren des Meßstromes nach W. Meißner.

bei zunehmender und abnehmender Temperatur die gleiche Kurve. Dies ist z. B. aus der einer früheren Veröffentlichung von Meißner[1]) entnommenen Abb. 1 zu ersehen. In derselben bedeuten die Zahlen die Reihenfolge der Meßpunkte. Andere Ergebnisse erhielt Meißner, als er folgendermaßen verfuhr: Der Meßstrom wurde während der Messung überhaupt nicht unterbrochen. Der Widerstand wurde nur aus den

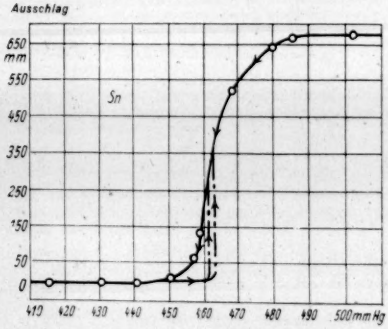

Abb. 2. Sprungkurve von polykristallinem Zinn ohne Kommutieren des Meßstromes nach W. Meißner.

Galvanometerausschlägen eines Spiegelgalvanometers, das die Spannung an den Enden des Supraleiters anzeigte, erschlossen. Es ergab sich dann für polykristallines Zinn ohne Kompensierung des magnetischen Erdfeldes die Abb. 2.

1) Physik. Zeitschr. **26**, 689, 1925.

Man sieht, daß beim Sinken der Temperatur immer dieselbe Sprungkurve durchlaufen wird, beim Steigen der Temperatur aber abweichende Kurven, die bei einer höheren Temperatur beginnen und nicht immer genau die gleichen sind.

Viel ausgeprägter ergab sich dasselbe bei einem Zinneinkristall, wie Abb. 3 zeigt. Man kann sich sehr schwer vorstellen, wie diese Unterschiede der Sprungkurven beim Steigen und

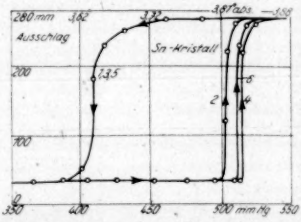

Abb. 3. Sprungkurve für einen Zinneinkristall ohne Kommutieren des Meßstromes nach W. Meißner.

Fallen der Temperatur zustande kommen sollten, falls der Strom ständig dieselbe gleichmäßige Verteilung über den Querschnitt hat.

Es sei noch bemerkt, daß die Unterschiede geringer zu werden scheinen, falls man das Erdfeld möglichst vollkommen kompensiert.

De Haas, Voogd und Jonker[1]) haben Sprungkurven bei größerem äußeren konstanten Magnetfeld unter Kommutieren des Meßstromes aufgenommen. De Haas berichtete über diese Messungen erstmalig auf der Leipziger Vor-

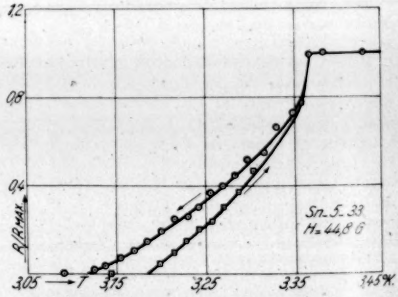

Abb. 4. Sprungkurven mit Hysteresis für einen Zinneinkristall in konstantem, transversalen Magnetfeld nach De Haas, Voogd und Jonker.

tragswoche 1933[2]). Er erhielt beispielsweise die in Abb. 4 dargestellten Sprungkurven mit

1) Physica **1**, 281, 1934; Comm. Leiden 229c, 1934.
2) Leipziger Vorträge 1933, S. 68. Hirzel, Leipzig.

Hysteresis. In dem zitierten Leipziger Vortrag bemerkt De Haas ausdrücklich, daß bei seinen Versuchen im Gegensatz zu denjenigen von Meißner, über die derselbe schon in Leipzig in der Diskussion vortrug, die Supraleitfähigkeit nicht völlig erreicht wurde, abgesehen davon, daß der Meßstrom nicht kommutiert wurde. Da aber die Sprungkurve an sich, d. h. der allmähliche Anstieg des Widerstandes, wohl nur dadurch zu verstehen ist, daß supraleitende und nichtsupraleitende Teile hintereinander geschaltet sind, dürfte dies kein wesentlicher Unterschied sein.

Um nun eine direkte Bestätigung für die Änderung der Stromverteilung bei Eintritt der Supraleitung, die nach den vorstehenden Versuchen vermutet wurde, zu erhalten, wählte Meißner folgende Versuchsanordnung (Abb. 5).

Abb. 5. Meßanordnung für die Bestimmung der Stromverteilung in Supraleitern durch Meißner und Ochsenfeld.

Zwei zylindrische, in flüssigem Helium befindliche Zinneinkristalle a_1 und a_2 sind hintereinandergeschaltet und von einem von außen hineingeschickten Strom J durchflossen. Zwischen ihnen befindet sich in der Mitte eine kleine, mit einem ballistischen Galvanometer verbundene Spule b, die um 180° geschwenkt werden kann. Beim Schwenken ändert der Magnetfeldfluß, der von den Strömen in den Einkristallen herrührt, durch die Spule sein Vorzeichen. Dieser Magnetfeldfluß ist je nach der Stromverteilung in den Leitern verschieden. Bei gleichmäßiger Stromverteilung und bei kreisförmigem Querschnitt der Supraleiter gilt für die Feldstärke in einem Punkte der Verbindungslinie der Kreismittelpunkte

$$\mathfrak{H} = 2J(1/r_1 + 1/r_2). \qquad (1)$$

Hierbei ist J der Gesamtstrom, r_1 und r_2 sind die Abstände des Meßpunktes von den Kreismittelpunkten. Es ist ferner angenommen, daß die Einkristalle unendlich lang sind, so daß die Magnetfeldverteilung in allen Ebenen senkrecht zu den Zylindern die gleiche ist. Hat man einen Oberflächenstrom, der nicht gleichmäßig über die Oberfläche der Kreiszylinder verteilt ist, so wird das entstehende Magnetfeld ein anderes. v. Laue und Möglich[1]) haben die Magnetfeldverteilung berechnet für den Fall, daß im supraleitenden Zustand der Drähte plötzlich von außen her ein Strom durch dieselben hindurchgeschickt wird. Bei Zugrundelegung der Maxwellschen Theorie ergibt sich dann für einen auf der Verbindungslinie der Kreismittelpunkte liegenden Punkt

$$\mathfrak{H} = 2J(1/\varrho_1 + 1/\varrho_2). \qquad (2)$$

Hierbei sind ϱ_1 und ϱ_2 die Abstände des Meßpunktes von den außerhalb der Kreismittelpunkte gelegenen Punkten A_1 und A_2 (Abb. 5). Die Entfernung $A_1A_2 = 2k$ ist gegeben durch $k^2 = l^2 - r^2$, wenn $2l$ die Entfernung der Kreismittelpunkte und $2r$ der Durchmesser der Zylinder ist. Man kann den zugehörigen Oberflächenstrom J ersetzen durch einen gleichmäßig verteilten Strom in zwei parallelen Kreiszylindern, deren Querschnittsmittelpunkte in A_1 und A_2 liegen. Hiervon wurde auch praktisch Gebrauch gemacht.

Die verwendeten Einkristalle wurden von Meißner und Ochsenfeld ganz besonders sorgfältig nach einer abgeänderten Czochralskischen Methode hergestellt[2]). Sie wurden dabei im Vakuum aus der Schmelze gezogen, wodurch man sehr gas- und oxydfreie Zylinder mit sauberer Oberfläche erhält. Die so gewonnenen Einkristalle hatten etwa 3 mm Durchmesser und 15 cm Länge. Für die Messung wurden sie so aufgestellt, daß die Entfernung ihrer Mittelpunkte etwa 5 mm betrug. Die Meßspule war etwa 10 mm lang, 1,5 mm breit und 1 mm dick. Sie war bewickelt mit etwa 250 Windungen Kupferlackdraht von 0,03 mm Durchmesser. Die Gesamtwindungsfläche (Spulenquerschnitt × Windungszahl) war nur etwa 28 cm². Der Widerstand betrug bei Zimmertemperatur etwa 150 Ohm, bei der Temperatur des flüssigen Heliums aber nur etwa 3,7 Ohm. Es konnte durch die im flüssigen Helium befindlichen Zinnkristalle nur ein Strom bis zu 5 Amp. geschickt werden; deshalb mußte als ballistisches Galvanometer ein hochempfindliches Panzergalvanometer von Du Bois-Rubens mit leichtem

1) Berl. Ber. 1933, S. 544, Nr. 16.
2) Diese Methode ist von W. Meißner im Handbuch der Experimentalphysik Bd. XI, 2, S. 30 beschrieben.

Gehänge verwendet werden. Die Instrumente von Kipp & Zonen waren insbesondere wegen ihrer zu kleinen Schwingungsdauer für den vorliegenden Zweck nicht verwendbar.

Bei jeder Meßreihe wurde die ballistische Empfindlichkeit durch Kondensatorentladungen und außerdem der Widerstand des Meßkreises bestimmt, um die Ergebnisse der verschiedenen Reihen miteinander vergleichen zu können.

Es wurden drei Beobachtungsreihen angestellt. Bei den beiden letzten Reihen war das magnetische Erdfeld im Gegensatz zu der ersten Reihe durch Helmholtzsche Spulen[1]) möglichst gut kompensiert. Die Ergebnisse der drei Reihen enthält Tabelle I. In derselben bedeutet b_1 den ballistischen Ausschlag beim Schwenken der Spule oberhalb des Sprungpunktes zur Supraleitfähigkeit, und zwar bei etwa 3,9° abs.,

Tabelle I.

Versuche von Meißner und Ochsenfeld über die Änderung der Stromverteilung in Zinnkristallen bei Eintritt der Supraleitung.

Meßreihe	Erdfeld	Stromstärke	Ausschläge b_1 ohne, b_2 mit Supraleitung	Ausschlag b_3 bei Einschalten des Stroms bei Supraleitung
I mit *Sn*-Kristallen	nicht kompensiert	4,68 A	$(b_2 : b_1 = 1{,}050)$	$(b_3 : b_1 = 1{,}212)$
II mit *Sn*-Kristallen	kompensiert	4,90 A	$b_2 : b_1 = 1{,}233$	$b_3 : b_1 = 1{,}208$
III mit *Sn*-Kristallen	kompensiert	4,91 A	$b_2 : b_1 = 1{,}221$	$b_3 : b_1 = 1{,}134$
IV mit *Cu*-Drähten	kompensiert	4,86 A	b_4 = Ausschlag entsprechend dem theoretischen Oberflächenstrom $b_4 : b_1 = 1{,}10$	

b_2 den ballistischen Ausschlag beim Schwenken der Spule bei einer Temperatur unterhalb des Sprungpunktes, und zwar bei etwa 3,6° abs. Der Strom blieb beim Senken der Temperatur unverändert. b_3 bedeutet den ballistischen Ausschlag beim Schwenken der Spule für den Fall, daß der Strom gleicher Stärke erst nach Eintritt der Supraleitfähigkeit eingeschaltet wurde. Man sieht, daß in allen Fällen die Stromverteilung im supraleitenden Zustand der Kristalle anders ist als im nichtsupraleitenden. Man erhält aber nicht immer genau dieselben Werte. Es scheint, daß die Stromverteilung etwas von Zufälligkeiten abhängig ist.

Um die Frage zu entscheiden, ob die im supraleitenden Zustand festgestellte Stromverteilung der durch von Laue und Möglich unter Zugrundelegung der Maxwellschen Theorie für unterhalb des Sprungpunktes eingeschaltete Ströme berechneten Stromverteilung entspricht, wurden die Zinnkristalle durch nicht supraleitende Kupferdrähte ersetzt, deren Achsen in den Punkten A_1 und A_2 (Abb. 5) lagen. Der dann bei derselben Stromstärke wie früher erhaltene ballistische Ausschlag beim Schwenken der Spule ist in Tabelle I mit b_4 bezeichnet. Man sieht, daß b_4/b_1 nicht genau mit b_2/b_1 oder b_3/b_1 übereinstimmt.

Eine Bestätigung des Versuches mit den Kupferdrähten ergab sich auch in folgender Weise: Es wurde sowohl für den gleichmäßig verteilten Strom wie für den Oberflächenstrom aus dem Querschnitt und der Entfernung der Zinnkristalle, den Abmessungen der Spule, die so gut wie möglich bestimmt wurden, dem Widerstand des Meßkreises und der ballistischen Empfindlichkeit des Galvanometers der zu erwartende Ausschlag berechnet. Der so erhaltene Absolutwert für den Ausschlag bei gleichmäßiger Stromverteilung stimmte bis auf etwa 10 Proz. mit dem experimentell gefundenen überein. Eine größere Genauigkeit konnte auch nicht erwartet werden. Als Verhältnis der berechneten Ausschläge für gleichmäßig verteilten und Oberflächenstrom nach von Laue und Möglich ergab sich rechnerisch der Wert 1,15, also ein etwas größerer Wert, als ihn der Versuch mit den Kupferdrähten lieferte. Die Berechnung kann als genügende Bestätigung der direkten Versuche angesehen werden.

Bei der ersten Beobachtungsreihe, bei der das Erdfeld nicht kompensiert war, ergaben sich verschiedene Ausschläge je nach der Richtung des Stromes in den Zinnkristallen. Unter b_1, b_2, b_3 ist bei der ersten Versuchsreihe der Mittelwert für die beiden Stromrichtungen verstanden. Bei den Versuchen, bei denen der Strom im nicht supraleitenden Zustand eingeschaltet wurde, wurde er nicht im supraleitenden Zustand kommutiert,

1) Angaben über Helmholtzsche Spulen findet man in Graetz, Handbuch der Elektrizität, Bd. 4, S. 957 u. 958, sowie in Wiedemann, Lehre von der Elektrizität, Bd. 3, S. 250. Eine Veröffentlichung von Helmholtz selbst liegt nicht vor.

sondern erst nachdem der nicht supraleitende Zustand wieder hergestellt war.

Bei der ersten Versuchsreihe ergab sich nun das zunächst seltsam erscheinende Resultat, daß die Unterschiede bei den beiden Stromrichtungen im nicht supraleitenden und im supraleitenden Zustand der Zinnkristalle verschieden waren. Dies wurde von Meißner so gedeutet, daß der vom Erdfeld herrührende Magnetfeldfluß durch die Spule auch ohne Strom in den Zinnkristallen im supraleitenden Zustand derselben größer war als im nicht supraleitenden. Dieser Schluß führte dann zu den von Meißner und Ochsenfeld durchgeführten Versuchen über die Magnetfeldänderung in der Nähe der Supraleiter ohne Strom in ihnen, die im nächsten Abschnitt behandelt sind.

2. Änderung der magnetischen Induktion bei Eintritt der Supraleitung.

a) Änderung der magnetischen Induktion zwischen parallelen Supraleitern.

Entsprechend dem am Schluß von Teil I beschriebenen Ausgangspunkt der Versuche über die Änderung der Induktion bei Eintritt der Supraleitung wurden zunächst mit derselben Meßanordnung, die für die Versuche von Teil I benutzt wurde, Messungen allein im magnetischen Erdfeld angestellt. Das Erdfeld war allerdings dabei durch Eisenteile, die sich in der Nähe des Versuchsapparates befanden, etwas verstärkt.

Ohne daß Strom in den Zinnkristallen floß und ohne daß die oberen Enden derselben verbunden waren, wurde mit der Anordnung von Abb. 5 der ballistische Ausschlag beim Wenden der Spule oberhalb und unterhalb des Sprungpunktes, und zwar wieder bei etwa 3,9 und 3,6° abs. gemessen. Die Zinneinkristalle standen vertikal, so daß das Erdfeld nicht senkrecht zu ihnen gerichtet war. Das Ergebnis enthält die 1. Reihe von Tabelle II.

Tabelle II.

Versuche von Meißner und Ochsenfeld über Magnetfeldänderung zwischen 2 parallelen Zinnkristallen bei Eintritt der Supraleitung.

Meßreihe Nr.	Magnetisches Querfeld	Ausschläge a_1 ohne, a_2 mit Supraleitung
I mit *Sn*-Kristallen	nur verstärktes Erdfeld	$a_2 : a_1 = 1{,}77$
II mit *Sn*-Kristallen	4,1 Gauß	$a_2 : a_1 = 1{,}64$
III mit *Sn*-Kristallen	4,1 Gauß	$a_2 : a_1 = 1{,}69$
		Mittelwert: $a_2 : a_1 = 1{,}70$

In ihr bedeutet a_1 den ballistischen Ausschlag oberhalb des Sprungpunktes, a_2 denjenigen unterhalb desselben. Die Meßgenauigkeit war bei Reihe I wegen der Kleinheit der Ausschläge nicht sehr groß (etwa 10 Proz.).

Nunmehr wurde mit einer Spule, die um das Gefäß mit flüssigem Helium herumgewickelt war, ein etwas stärkeres Magnetfeld hergestellt. An der Stelle der Spule betrug die senkrecht zur Ebene durch die Achsen der Einkristalle gerichtete Feldstärke etwa 4 Gauß. Das Magnetfeld wurde absichtlich nicht höher gewählt, um einen Einfluß des Schwellenwertes des Magnetfeldes für Supraleitfähigkeit bei den Versuchen nach Möglichkeit zu vermeiden. Es wurde wieder, ohne daß Strom in den Zinnkristallen floß und ohne Verbindung ihrer oberen Enden mit der Anordnung von Abb. 5 der ballistische Ausschlag oberhalb und unterhalb des Sprungpunktes bei etwa 3,9 und 3,6° abs. gemessen. Die so bei zwei verschiedenen Versuchsreihen erhaltenen Ergebnisse sind in den Reihen II und III von Tabelle II wiedergegeben. Die Ergebnisse der drei in Tabelle II aufgeführten Reihen stimmen innerhalb der möglich erscheinenden Versuchsfehler überein. Vor Eintritt der Supraleitfähigkeit durchdringen die magnetischen Kraftlinien die Zinnkristalle fast ungestört, da die Suszeptibilität des Zinns bei Zimmertemperatur nur etwa $+ 3 \cdot 10^{-6}$ beträgt. Aus Tabelle II folgt, daß bei Eintritt der Supraleitung ein großer Teil der Kraftlinien aus dem Supraleiter verdrängt wird, daß der Supraleiter also sozusagen stark diamagnetisch wird.

Bei einer weiteren Versuchsreihe wurden die beiden Zinneinkristalle durch zwei Drähte aus polykristallinem, sehr reinem Blei ersetzt. Die Abmessungen und die Entfernung der Bleidrähte waren möglichst genau dieselben wie bei den Zinneinkristallen. Es ergab sich bei 4,1 Gauß für das Verhältnis der ballistischen Ausschläge vor und nach Eintritt der Supraleitfähigkeit $a_2 : a_1 = 1{,}77$.

Um nach diesen Versuchen ein Urteil darüber zu haben, wie groß die scheinbare Suszeptibilität des supraleitenden Zinnes und Bleies war, wurde in folgender Weise vorgegangen: Man kann für den Grenzfall, daß die Permeabilität $\mu = 0$, also die Suszeptibilität $\chi = -1/4\pi$ ist, die zu erwartende Magnetfeldverteilung um die parallelen Supraleiter mit Hilfe von Formeln berechnen, die in der schon zitierten Arbeit von von Laue und Möglich[1]) angegeben sind. Allerdings muß man dazu, da der vorliegende Fall direkt nicht durch von Laue und Möglich behandelt ist, ihren Gedankengang und ihre Formeln etwas

1) Berl. Ber. 1933, S. 544, Nr. 16.

abändern. Von Laue und Möglich untersuchten folgenden Fall: Im supraleitenden Zustand der beiden am unteren und oberen Ende supraleitend verbundenen parallelen Zylinder wird ein Magnetfeld plötzlich eingeschaltet, das im nicht supraleitenden Zustand der Zylinder homogen wäre und senkrecht zu der durch ihre Achsen gelegten Ebene stände.

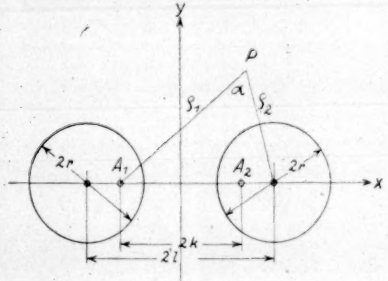

Abb. 6. Schnitt durch eine unendlich lange, stromdurchflossene, rechteckige Drahtschleife in großem Abstand von den kurzen Seiten zur Darstellung der Feldverteilung.

Die Feldstärke in einem Punkte P mit den Koordinaten x und y (Abb. 6) einer Ebene $z = \text{const.}$ senkrecht zu den Kreiszylindern ist in diesem Fall folgendermaßen bestimmt: Entsprechen die magnetischen Kraftlinien der Gleichung $\psi = \text{const.}$, so ist

$$\psi = \mathfrak{H}_0 x - a_0 \sigma - \sum_{n=1}^{\infty} a_n \mathfrak{Sin}\, n\sigma \cos n\alpha \,. \quad (3)$$

Hierbei ist x der Abstand von der Symmetrieachse y, $\mathfrak{H}_0$ die Feldstärke des homogenen Feldes ohne Supraleiter, die im Unendlichen auch bei Anwesenheit der Supraleiter bestehen bleibt, α der in Abb. 6 eingetragene Winkel zwischen den Radiivektoren vom Punkte P nach den Punkten A_1 und A_2. Die Entfernung $A_1 A_2 = 2k$ ist wieder wie in Abb. 5 bestimmt durch $k^2 = l^2 - r^2$, wenn $2l$ die Entfernung der Zylinderachsen und $2r$ der Zylinderdurchmesser ist. Ferner ist

$$\sigma = \log \left| \frac{(x+k)^2 + y^2}{(x-k)^2 + y^2} \right| . \quad (4)$$

$$\psi = \mathfrak{H}_0 \left| x + 2k \left[\frac{r}{l+k} \frac{\mathfrak{Sin}\,\sigma}{\mathfrak{Sin}\,\sigma_0} - \left(\frac{r}{l+k} \right)^2 \frac{\mathfrak{Sin}\,2\sigma}{\mathfrak{Sin}\,2\sigma_0} + \cdots \right] \right| \quad (10)$$

$$\sigma_0 = \log \frac{l+k}{r} \,; \quad \sigma = \log \frac{k+x}{k-x} \,.$$

[Für $y = 0$.]

Die Zahl der Kraftlinien zwischen den Punkten $x = x_1$; $y = 0$ und $x = x_2$; $y = 0$ ist nach Gleichung (10) zu berechnen als $\psi_1 - \psi_2$.

Die Koeffizienten a_0 und a_n sind gegeben durch

$$a_0 = \frac{\mathfrak{H}_0 k}{\sigma_0} \,; \quad a_n = \frac{2\mathfrak{H}_0 k}{\mathfrak{Sin}\, n\sigma_0} e^{-n\sigma_0} \,, \quad (5)$$

sowie

$$\sigma_0 = \log \frac{l+k}{r} \,, \quad (6)$$

wobei $\pm\sigma_0$ der Wert von σ auf den beiden Kreisen mit dem Radius r, also den Zylinderoberflächen ist.

Die Feldstärke $\mathfrak{H}$ im Punkte P_1 (Abb. 6) ist $\partial\psi/\partial s$, wenn s die Normale zu den Kurven $\psi = \text{const.}$ bedeutet. Die Zahl der Kraftlinien zwischen P_1 und P_2, zu denen die Werte ψ_1 und ψ_2 gehören, ist $\psi_1 - \psi_2$. Für die Oberfläche der Zylinder wird $\psi = \text{const.}$

Beim Einschalten wird in den parallel liegenden und hintereinander geschalteten Kreiszylindern ein dauernder Oberflächenstrom von der Gesamtgröße J erzeugt, die gegeben ist durch

$$J = \tfrac{1}{2} c \cdot a_0 \,, \quad (7)$$

wenn c die Lichtgeschwindigkeit bedeutet.

Für $\sigma = \pm\sigma_0$ wird hiermit $\psi = 0$. Die Summe der Kraftlinien durch eine die Zylinder verbindende Kurve wird Null, da für ihre Endpunkte $\psi = 0$ ist.

In unserem Fall haben wir ebenfalls im Unendlichen ein homogenes Magnetfeld von der Stärke $\mathfrak{H}_0$. Aber der Gesamtstrom durch den Querschnitt des Supraleiters muß Null sein, da der Stromkreis ungeschlossen ist. Der gesamte Magnetfeldfluß zwischen den supraleitenden Zylindern dagegen wird nicht Null wie in dem durch von Laue und Möglich behandelten Fall. Dementsprechend ist zu setzen

$$a_0 = 0 \,. \quad (8)$$

Damit ergibt sich nach Gleichung (3) für $\sigma = \pm\sigma_0$

$$\psi_0 = \pm \mathfrak{H}_0 k \,. \quad (9)$$

Die beiden Kreise vom Radius r (Abb. 6) sind also wieder Kraftlinien, wie es für $\mu = 0$ der Fall sein muß.

Man erhält schließlich für $y = 0$, d. h. für Punkte der Ebene durch die beiden Achsen der Zylinder

Bei der numerischen Berechnung des Magnetfeldflusses durch die Prüfspule nach Gleichung (10) wurde die Wicklung in einzelne

Schichten zerlegt und der gesamte Magnetfeldfluß als Summe des durch die einzelnen Schichten erzeugten Flusses berechnet. Es ergab sich schließlich so für das Verhältnis des Flusses durch die Spule im homogenen Magnetfeld oberhalb des Sprungpunktes zu dem Fluß durch die Spule nach Eintritt der Supraleitfähigkeit der Wert 1,77.

Dieser Wert ist mit Rücksicht auf die möglichen experimentellen Fehler durchaus in Übereinstimmung mit den in Tabelle II angegebenen experimentellen Werten von a_2/a_1 für Zinn und in völliger Übereinstimmung mit den Messungen an den Bleidrähten.

Danach lassen sich die Messungen mit den zwei parallelen Zinneinkristallen und Bleidrähten im Magnetfeld so deuten, daß der gesamte Magnetfeldfluß beim Eintritt der Supraleitung aus den Zinneinkristallen und Bleidrähten verdrängt wurde, daß also anscheinend ihre Permeabilität den Wert $\mu = 0$ oder ihre Suszeptibilität den Wert $\chi = -1/4\pi$ angenommen hat.

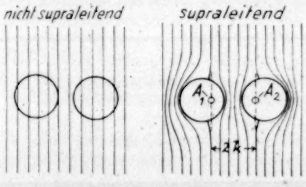

Abb. 7. Qualitativer Verlauf des Magnetfeldes in der Umgebung der parallelen Zinneinkristalle vor und nach Eintritt der Supraleitung.

Qualitativ erhält man also oberhalb und unterhalb des Sprungpunktes die in Abb. 7 dargestellte Feldverteilung. Nach Eintritt der Supraleitung geht zwischen den Drähten derselbe Magnetfeldfluß hindurch, der vorher zwischen A_1 und A_2 floß.

b) Änderung der magnetischen Induktion in der Umgebung von massiven Kreiszylindern und von Hohlzylindern mit kreisförmigem Querschnitt.

Nachdem die Versuche mit parallelen Supraleitern die Änderung des Magnetfeldflusses zwischen ihnen bei Eintritt der Supraleitung ergeben hatten, wurde eine Versuchsanordnung geschaffen, bei der die Änderung des Magnetfeldes in der Umgebung eines möglichst einfachen Supraleiters, nämlich eines einzelnen Kreiszylinders ausgemessen werden konnte. Die parallelen Supraleiter waren ja zunächst nur benutzt worden, weil sie von der Messung über die Änderung der Stromverteilung her vorhanden waren.

Um die Frage, wieweit der Magnetfeldfluß bei Eintritt der Supraleitung aus dem Supraleiter völlig verdrängt wird, beantworten und den Verlauf der Kraftlinien in der Nähe des Supraleiters möglichst genau feststellen zu können, wurde eine solche Einrichtung getroffen, daß das Feld an jeder Stelle des Außenraumes und auch im Innern von Hohlzylindern ausgemessen werden konnte. Die Versuchseinrichtung ist schematisch in Abb. 8 dargestellt. In derselben bedeutet D den Deckel des Gefäßes mit flüssigem Helium, R das Umhüllungsrohr eines Turbinenrührers,

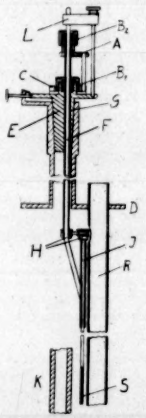

Abb. 8. Versuchseinrichtung für die Messung des magnetischen Feldes in der Umgebung von zylindrischen Supraleitern und im Innern von Hohlzylindern.

durch den das flüssige Helium zum besseren Temperaturausgleich in Umlauf versetzt wird. K ist der zu untersuchende Supraleiter, S die Spule zum Ausmessen des Magnetfeldes. Ihre Achse J ist mit Hilfe der beiden kleinen Rollen H, die durch einen mehrmals um sie geschlungenen Stahldraht verbunden sind, sowie der hohlen Achse G, auf der die eine Rolle H sitzt, schwenkbar. Die Achse G trägt hierzu oben den Kopf A, der zu einer Stopfbuchse B_2 ausgebildet ist und mit seinem nach unten reichenden Ansatz beim Schwenken gegen zwei Anschläge C stößt, die konzentrisch zu F drehbar sind. Die Achse G läuft drehbar durch den Konus E, an dem oben die Dichtung B_1 angebracht ist. Durch die hohle Achse G läuft die Achse F, die unten seitlich umgebogen ist und das Rohr trägt, in dem die Achse J des Spülchens sich dreht. Die Achse F kann mit Hilfe des Kopfes L gedreht werden, wodurch das Spülchen in verschiedene

Lagen zu K gebracht werden kann. Die Stellung der Achse F kann mit Hilfe des Kopfes L und des nach unten herausragenden Stiftes, den er trägt, festgelegt werden. Durch Drehen des Konus E kann man die Spule auf einem Kreise um die Konusachse herumbewegen. Fällt die Achse des Supraleiters K mit derjenigen des Konus zusammen, so beschreibt also die Spule einen zu K konzentrischen Kreis. Durch Verdrehen der Achse F kann sein Radius verändert werden. Das Schwenken der Spule S um 180° erfolgt durch Drehen des Kopfes A. Die Anschläge C können dabei so lange verstellt werden, bis der ballistische Ausschlag des Galvanometers, mit dem S verbunden ist, beim Schwenken um 180° ein Maximum wird, wodurch die Richtung des Magnetfeldes festgelegt ist. Die Drehwinkel von E, L und C können an Teilkreisen abgelesen werden. Durch geeignete, nicht mit E koaxiale Stellung von K kann die Spule S in die innere Bohrung von K gebracht und durch Drehen von F und E an die auszumessenden Stellen geführt werden.

Es wurden vor dem Versuch die Stellen, an denen S außerhalb bzw. innerhalb von K gebracht werden sollte, festgelegt und die dazu gehörigen Einstellwinkel von E und F berechnet, so daß bei dem Versuch nur noch die der maximalen Feldstärke entsprechende Drehung von C ausprobiert werden mußte.

Die Abmessungen der Spule waren wieder die auf S. 451 angegebenen. Auch wurde wieder das Du Bois-Rubenssche Panzergalvanometer mit leichtem Gehänge benutzt.

α) Messungen an einem massiven kreiszylindrischen Zinneinkristall durch Meißner und Heidenreich.

Der Zinneinkristall wurde nach dem Verfahren der allmählichen Erstarrung in folgender Weise hergestellt (Abb. 9): Das Zinn wurde in ein Glasgefäß A eingefüllt, das durch eine Kapillare B mit einem Glasrohr C verbunden war, an dessen anderes Ende sich eine Kapillare D sowie eine Glaskugel E anschloß. Das Ganze befand sich in einem elektrisch heizbaren Ofen F, der etwa um seine Mitte schwenkbar war. Zunächst wurde die ganze Glasapparatur durch das Zuleitungsrohr G evakuiert. Nach dem Schmelzen und Entgasen des Zinnes wurde G an der Schmelzstelle H abgeschmolzen und sodann der Ofen F gekippt, so daß das Zinn aus A durch die Kapillare B in C und weiter in E floß. Oxydteilchen wurden dabei durch die Kapillare B zurückgehalten. Der Ofen F war so eingerichtet, daß E stets kälter war als B. Mit Hilfe eines Schneckenradgetriebes wurde automatisch Widerstand vor den Ofen geschaltet, so daß das Zinn bei E zu erstarren anfing. In E bildet sich dann zunächst polykristallines Zinn. Durch die Kapillare D hindurch wächst aber ein Einkristall, der sich in C fortsetzt, so daß der ganze Zylinder C später ein Einkristall ist. Wurde die Glaskugel E fortgelassen und nur die Kapillare bei D zu einer feinen Spitze ausgezogen, so waren Einkristalle nur sehr schwer zu erhalten. Die gesamte Erstarrungszeit betrug mehrere Stunden.

Das Glasrohr C wurde möglichst dünnwandig gewählt (Zylinderglas), damit beim Ablösen des Glases der Einkristall nicht beschädigt wurde. Trotzdem gelang es nicht, völlig einwandfreie Einkristalle herzustellen. Auch die besten zeigten noch gewisse Gleitebenen, die vielleicht schon beim Erstarren des Metalles im Glas entstehen.

Der verwendete Einkristall hatte einen Durchmesser von 10 mm und eine Länge von 130 mm. Er wurde mit Hilfe einer Schelle an dem Umhüllungsrohr des Rührers R (Abb. 8) unten befestigt, so daß die Spule S um seinen mittleren Teil frei herumgeführt werden konnte.

Das homogene Magnetfeld von etwa 5 Gauß in der Umgebung des Einkristalls vor Eintritt der Supraleitfähigkeit wurde durch Helmholtzsche Spulen (Fußnote 1 S. 452) hergestellt. Die Spulen hatten einen Radius und einen Abstand von 130 mm und lagen symmetrisch zu dem Zinneinkristall. Jede Spule bestand aus 730 Windungen von 0,2 mm starkem, doppelt mit Seide umsponnenem Kupferdraht. Die Homogenität des Feldes wurde mit der Meßspule selbst geprüft. Auf den konzentrisch zum Einkristall beschriebenen Kreisen von 2, 4 und 12 mm konnten keine Inhomogenitäten festgestellt werden. Auf einem Kreis von 20 mm Durchmesser waren Abweichungen von maximal ± 5 Proz. vom Mittelwert der Feldstärke vorhanden. Um

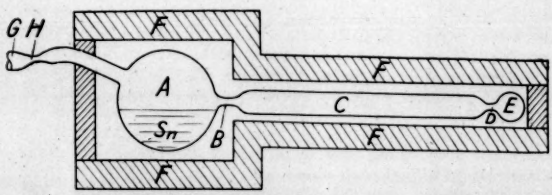

Abb. 9. Apparatur zur Herstellung der zylindrischen Zinneinkristalle von 10 mm Durchmesser.

auch auf diesem Kreis völlige Homogenität zu erreichen, hätte man die Apparatur völlig eisenfrei bauen müssen, was aus technischen Gründen schwer war, so daß darauf verzichtet wurde.

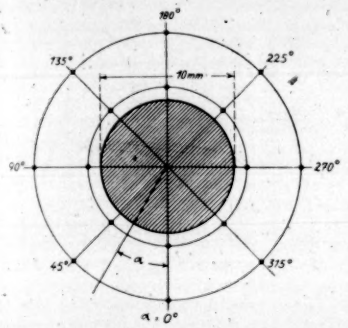

Abb. 10. Lage der Meßpunkte in der Umgebung des Zinneinkristalls.

In Abb. 10 sind die 16 Punkte eingetragen, an denen das Feld in der Umgebung des Einkristalls vor und nach Eintritt der Supraleitfähigkeit gemessen wurde. Sie liegen auf Kreisen von 12 und 20 mm Durchmesser. Der Winkel $\alpha = 0°$ und $\alpha = 180°$ entspricht der Richtung des homogenen Feldes. Praktisch konnten natürlich die gezeichneten Meßpunkte nicht völlig genau eingehalten werden.

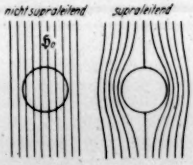

Abb. 11. Veränderung des Magnetfeldes in der Umgebung des Zinneinkristalls beim Unterschreiten des Sprungpunktes.

Qualitativ entspricht das Ergebnis der Messungen der Abb. 11: Die Kraftlinien, die oberhalb des Sprungpunktes den Zinnzylinder ungehindert durchdringen, werden bei Eintritt der Supraleitfähigkeit völlig aus dem Zinnzylinder herausgedrängt.

Um einen quantitativen Vergleich mit dem Kraftlinienvergleich, der für den Fall $\mu = 0$ zu erwarten ist, zu ermöglichen, wurde diese Kraftlinienverteilung berechnet. Der Verlauf der Kraftlinien entspricht genau den Strömungslinien einer inkompressiblen, reibungslosen, senkrecht zu einem Kreiszylinder gerichteten Strömung, falls die Strömungslinien im Unendlichen parallel verlaufen. Formelmäßig ergibt sich[1])

$$\psi = \mathfrak{H}_0 \left(\varrho - \frac{r^2}{\varrho} \right) \sin \alpha \,, \qquad (11)$$

wobei $\mathfrak{H}_0$ die Stärke des homogenen Magnetfeldes, $2r$ der Durchmesser des Kreiszylinders, ϱ der Radiusvektor vom betrachteten Punkt zum Kreismittelpunkt, α der Winkel zwischen ϱ und der Richtung des homogenen Magnetfeldes ist (vgl. Abb. 10). Die Kraftlinien sind durch $\psi = \text{const.}$ gegeben. Der Magnetfeldfluß zwischen zwei Punkten mit den Radiivektoren ϱ_1 und ϱ_2 und den zugehörigen Winkeln α_1 und α_2 beträgt

$$\psi_1 - \psi_2 = \mathfrak{H}_0 \left| \left(\varrho_1 - \frac{r^2}{\varrho_1} \right) \sin \alpha_1 - \left(\varrho_2 - \frac{r^2}{\varrho_2} \right) \sin \alpha_2 \right| . \qquad (12)$$

Aus der Bedingung $\psi = \text{const.}$ kann man die Kraftlinien mit Hilfe von Gleichung (11) konstruieren und in gleichem Abstand zeichnen. Aus $\psi_1 - \psi_2$ ist dann nach Gleichung (12) auch wieder der Magnetfeldfluß durch die Prüfspule zu berechnen.

Bei der Auswertung ist zu berücksichtigen, daß die Spule nicht genau auf einem zum Kristall konzentrischen Kreise bewegt wurde. Dies geht aus Abb. 12 hervor, in der die Lage

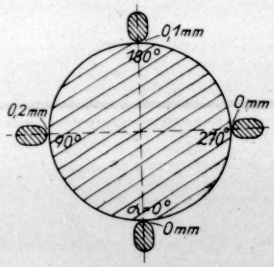

Abb. 12. Lage der Meßspule relativ zum Zinneinkristall auf dem Kreis von 12 mm Durchmesser.

der Meßspule relativ zum Kristall für verschiedene Winkel α eingetragen ist. Die eingezeichneten Lagen wurden nachträglich durch genaues Ausmessen festgestellt. In Abb. 13 ist die Richtung der Spulenfläche beim maximalen ballistischen Ausschlag, also die Richtung senkrecht zum Magnetfeld, für verschiedene Winkel α auf den beiden Kreisen von 12 und 20 mm Durchmesser eingetragen. In Abb. 14 sind außerdem die magnetischen Kraftlinien, so wie sie für den Fall $\mu = 0$ nach Gleichung (11) berechnet

[1]) Vgl. z. B. Joos, Theoretische Physik, 2. Auflage, 1934, S. 175.

wurden, eingezeichnet. Die an die Spulenquerschnitte angeschriebenen Zahlen bedeuten die die Spule durchsetzenden Kraftlinien im gleichen

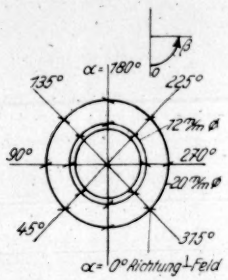

Abb. 13. Richtung der magnetischen Feldstärke in der Umgebung des zylindrischen Zinneinkristalls nach Unterschreiten des Sprungpunktes. β = Winkel zwischen Spulenebene und Richtung des homogenen Feldes.

Maßstab wie die für $\mu = 0$ gezeichneten. Daß für $\alpha = 0°$ und 180° der Ausschlag auf dem 12-mm-Kreis nicht 0 ist, ist schon dadurch bedingt, daß mit der Spule nicht das Feld auf der Kristalloberfläche selbst gemessen wird,

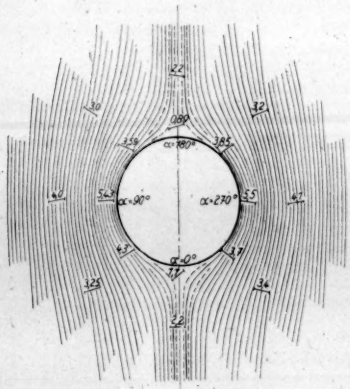

Abb. 14. Für den Fall $\mu = 0$ berechnete und experimentell gefundene Größe des Magnetfeldes in der Umgebung des zylindrischen Zinneinkristalls nach Unterschreiten des Sprungpunktes.

sondern in 1 mm Entfernung. Außerdem ist die Abweichung der Spulenlage, die nach Abb. 12 von der gewollten Lage vorhanden war, zu berücksichtigen. In Abb. 15 ist die Größe des doppelten ballistischen Ausschlages auf dem 12- und 20-mm-Kreis nach Unterschreitung des Sprungpunktes in einem Diagramm eingetragen, wodurch der Verlauf der Feldstärke deutlich wird. Schließlich gibt Tabelle III die nach Ein-

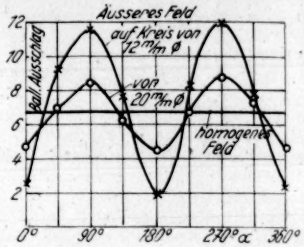

Abb. 15. Magnetische Feldstärke in der Umgebung des Zinneinkristalls nach Unterschreiten des Sprungpunktes.

tritt der Supraleitfähigkeit beobachteten und für den Fall $\mu = 0$ berechneten Feldstärken.

Tabelle III.

Beobachtete und berechnete Feldstärken $\mathfrak{H}$ nach Eintritt der Supraleitfähigkeit.

α in Grad	Kreis von 12 mm ø $\mathfrak{H}$		Kreis von 20 mm ø $\mathfrak{H}$	
	beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet
0	1,12	0,6	2,2	2,41
45	4,3	4,29	3,25	3,43
90	5,4	5,47	4,0	4,0
135	3,59	3,71	3,0	3,2
180	0,89	0,83	2,23	2,48
225	3,85	4,04	3,21	3,35
270	5,5	5,78	4,13	4,18
315	3,7	3,86	3,38	3,38

Tabelle IV.

Größe der Winkel β (Abb. 13) und des ballistischen Ausschlages A in Skalenteilen für den 12-mm-Kreis bei zwei verschiedenen Meßreihen (Ausschlag im homogenen Feld 172 Skalenteile).

α in Grad	β_1 in Grad	β_2 in Grad	A_1	A_2
270	85	85	296	287
180	105	111	42	52
90	95	93	289	285
0	130	128	59	59
45	126	119	231	223
135	65	61	189	191
225	131	126	205	202
315	53	57	198	188

Wie groß die Schwankungen zwischen verschiedenen Meßreihen waren, die nach verschiedenen Heliumverflüssigungen durchgeführt wurden, geht aus Tabelle IV hervor. In derselben bezieht sich der Index 1 auf die erste, der Index 2 auf die zweite Meßreihe. Der Winkel β ist der

beobachtete Winkel der Spulenebene gegen die Richtung des homogenen Magnetfeldes (vgl. Abb. 13), A der ballistische Galvanometerausschlag. Der Ausschlag im homogenen Feld betrug 172 Skalenteile. Die kleinen Abweichungen zwischen den verschiedenen Meßreihen dürften durch etwas verschiedene Stellung der Meßspule relativ zum Kristall bedingt sein. Mit Rücksicht hierauf sind auch die kleinen Unterschiede zwischen den berechneten und beobachteten Werten von Tabelle III durchaus verständlich.

Alles in allem muß man wohl sagen, daß der Kraftlinienverlauf nach Eintritt der Supraleitfähigkeit dem Fall $\mu = 0$ weitgehend entspricht.

Es sei noch betont, daß der beobachtete Kraftlinienverlauf unmittelbar nach dem Unterschreiten des Sprungpunktes eintrat und bei weiterer Temperaturerniedrigung sich nicht änderte. Die Feldverteilung blieb auch während längerer Zeit (es wurde 2 Stunden lang beobachtet) nach Größe und Richtung konstant.

Im allgemeinen war bei den Messungen das Erdfeld durch besondere Kompensationsspulen, wie schon oben erwähnt, beseitigt. Wurde das äußere Hauptfeld in diesem Fall im supraleitenden Zustand ausgeschaltet, so konnte an keiner Stelle der Umgebung des massiven Zinneinkristalls ein magnetisches Feld nachgewiesen werden. Es war also keine Remanenz vorhanden, oder anders ausgedrückt, es blieben im massiven Zinneinkristall keine Kraftlinien eingefroren.

War dagegen das Erdfeld nicht kompensiert, so konnte man nach Ausschalten des äußeren Hauptfeldes natürlich noch das aus dem Kristall verdrängte Erdfeld nachweisen.

Um festzustellen, ob eine Abhängigkeit des Magnetfeldverlaufes von der Lage der Kristallachsen besteht, wurde eine Meßreihe angestellt, vor der der Kristall 40° um die Zylinderachse gedreht war. Die Ergebnisse weichen nur sehr wenig von den vorher erhaltenen ab, wie ein Vergleich der Werte von Tabelle V mit denen von Tabelle IV zeigt. Dem homogenen Magnetfeld entsprach dabei wieder ein ballistischer Ausschlag von 172 Skalenteilen. Die tetragonale Achse des Zinneinkristalls war nicht parallel der Zylinderachse, sondern bildete mit ihr nach röntgenographischen Messungen von Dr. Graßmann einen Winkel von 65°. An sich war also ein Einfluß der Drehung um 40° nicht auszuschließen.

Wurde das äußere Magnetfeld nach Eintritt der Supraleitfähigkeit eingeschaltet, so ergab sich stets angenähert dieselbe Magnetfeldverteilung, wie sie in Abb. 14 für den Fall dargestellt ist, daß das Magnetfeld oberhalb des Sprungpunktes eingeschaltet und die Temperatur sodann unter den Sprungpunkt gesenkt wurde. Dies Ergebnis über die Magnetfeldverteilung beim Einschalten des Feldes im supraleitenden Zustand des Kristalls war im Gegensatz zu dem Ergebnis der anderen Messungen nichts Neues, sondern mußte auch nach den früheren Anschauungen auf Grund der Maxwellschen Theorie erwartet werden.

Tabelle V.

Größe des Winkels β (Abb. 13) und des ballistischen Ausschlages A für den 12-mm-Kreis nach Drehen des Kristalls um 40° (Ausschlag im homogenen Feld 172 Skalenteile).

α in Grad	β in Grad	A Skalenteile
0	120	67
90	95	292
180	90	50
270	85	304

β) Messungen an einem Bleiröhrchen durch Meißner und Ochsenfeld sowie an einem durchbohrten Zinneinkristall durch Meißner und Heidenreich.

Nach den ersten Messungen über die Magnetfeldverteilung zwischen zwei zylindrischen Zinneinkristallen wurde von Meißner und Ochsenfeld untersucht, wie die Magnetfeldverteilung in der äußeren Umgebung und im Innern eines polykristallinen Bleiröhrchens war. Das Bleiröhrchen hatte einen Außendurchmesser von 3 mm, einen Innendurchmesser von 2 mm und eine Länge von etwa 130 mm.

Die Versuchsanordnung war noch nicht die in Abb. 8 dargestellte. Um das Magnetfeld an verschiedenen Stellen der Umgebung messen zu können, wurde vielmehr folgendermaßen verfahren: Die Meßspule und das Bleiröhrchen standen immer fest. Das Magnetfeld von etwa 5 Gauß wurde oberhalb des Sprungpunktes in verschiedenen Richtungen eingeschaltet und sodann die Temperatur unter den Sprungpunkt gesenkt, so daß die Spule S immer an derselben Stelle des Bleiröhrchens blieb, das Magnetfeld relativ zum Bleiröhrchen und zur Spule aber die in Abb. 16 mit a, a_1, b und b_1 bezeichneten Richtungen hatte. Dies Verfahren hat den Nachteil, daß die gemessenen Feldstärken bei den verschiedenen Versuchsreihen nicht unmittelbar zueinander gehören. Es wäre möglich, daß die gesamte Magnetfeldverteilung sich von Versuch zu Versuch etwas ändert. Deshalb wurde später zu der besseren Meßanordnung nach Abb. 8 übergegangen, die von Meißner und Ochsenfeld ausgearbeitet und von Meißner und

Heidenreich später für die genaueren Messungen benutzt wurde.

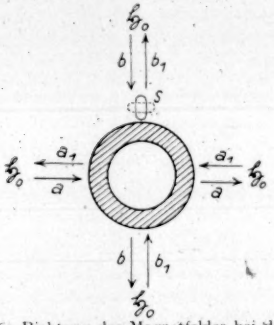

Abb. 16. Richtung des Magnetfeldes bei den verschiedenen Versuchsreihen mit dem polykristallinen Bleiröhrchen.

Bei weiteren Meßreihen wurde dann die Meßspule in das Innere des Bleiröhrchens gebracht. Sie füllte, da der Innendurchmesser des Bleiröhrchens nur 2 mm, die Breite der Spule aber 1,5 mm betrug, einen großen Teil des Innenraumes an.

Für die Richtung a und a_1 des Magnetfeldes (Abb. 16) ergab sich experimentell bei verschiedenen Versuchsreihen als Verhältnis der ballistischen Ausschläge nach und vor Eintritt der Supraleitfähigkeit der Wert 1,27 bis 1,30, rechnerisch dagegen für den Fall $\mu = 0$ der Wert 1,49.

Für die Richtung b und b_1 des Magnetfeldes dagegen wurde als Verhältnis der ballistischen Ausschläge nach und vor Eintritt der Supraleitfähigkeit der Wert 0,66 bis 0,83 gefunden. Die Kraftlinien waren also zwar zum Teil aus der Rohrwandung verdrängt, ihr Verlauf entsprach aber nicht genau dem Fall $\mu = 0$.

Wurde das äußere Magnetfeld ausgeschaltet, so blieb auch bei Kompensation des Erdfeldes in der Lage b und b_1 noch eine Feldstärke von 5 bis 15 Proz. derjenigen des homogenen Magnetfeldes bestehen, wie schon in der ersten Publikation von Meißner und Ochsenfeld angegeben ist. Ein Teil der Kraftlinien blieb also eingefroren.

Noch überraschender waren die Ergebnisse für das Innere des Bleiröhrchens.

Nach dem Unterschreiten des Sprungpunktes verschwand das Magnetfeld im Innern nicht, sondern der Magnetfeldfluß durch die Spule stieg um etwa 5 Proz. an. Die Größe des homogenen Feldes im Außenraum betrug hierbei wieder etwa 5 Gauß. Ob das Feld im Innern homogen blieb, konnte bei diesen Versuchen noch nicht festgestellt werden, da, wie schon betont, die Spule den inneren Querschnitt nahezu ausfüllte.

Beim Ausschalten des äußeren Feldes im supraleitenden Zustand des Bleies blieb das Feld im Innern des Bleiröhrchens nahezu unverändert bestehen, obwohl, wie schon dargelegt, die Feldstärke in der äußeren Umgebung nahezu verschwand.

Es sei betont, daß das benutzte Blei ganz besonders rein war. Es entstammte noch einem alten Vorrat der Reichsanstalt. Der Restwiderstand dieses Bleies betrug nur etwa $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ von dem Werte der Zimmertemperatur.

Wurde das äußere Feld nach Eintritt der Supraleitfähigkeit eingeschaltet, so blieb die Feldstärke im Innern des Bleiröhrchens, wie schon nach den früheren Anschauungen zu erwarten war, 0. Der Kraftlinienverlauf in der äußeren Umgebung entsprach ebenfalls den alten Anschauungen, war also der bei $\mu = 0$ zu erwartende.

Von Meißner und Heidenreich wurden nun weiter Versuche mit demselben Zinneinkristall angestellt, der schon für die in 2b,α beschriebenen Messungen verwendet wurde, nachdem er mit einer Bohrung von 6 mm, konzentrisch zu seiner Achse, versehen war. Um hierbei etwa aufgetretene Beschädigungen des Kristallzustandes nach Möglichkeit wieder zu beseitigen, wurde der Kristall noch längere Zeit dicht unter seinem Schmelzpunkt getempert. Das Feld im Innenraum wurde an den in Abb. 17

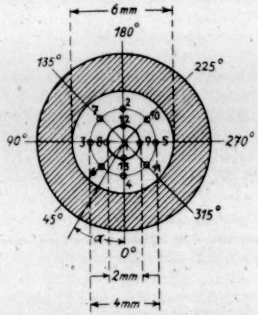

Abb. 17. Lage der Meßpunkte 1—13 im Innern des durchbohrten Zinneinkristalls.

gekennzeichneten Punkten 1 bis 13, nämlich im Mittelpunkt der inneren Querschnittsfläche und auf zwei zur Achse konzentrischen Kreisen von 2 bzw. 4 mm Durchmesser bestimmt. Das Erdfeld wurde wieder durch Helmholtzsche Spulen

kompensiert, so daß vor Einschalten des Hauptfeldes im Innern auch oberhalb des Sprungpunktes kein Feld vorhanden war.

Im Innern tritt auch kein Feld auf, wenn das äußere Feld erst nach Unterschreitung des Sprungpunktes eingeschaltet wird, was durchaus den früheren Anschauungen entspricht.

Schaltet man dagegen das äußere Hauptfeld schon vor Eintritt der Supraleitfähigkeit ein, so hat man natürlich zunächst im Innern das homogene Magnetfeld. Erniedrigt man sodann die Temperatur unter den Sprungpunkt, so verschwindet auch im Zinnrohr das Magnetfeld im Innern nicht, sondern es stellt sich die in Abb. 18

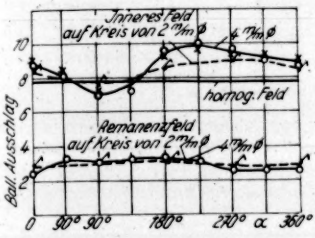

Abb. 18. Magnetische Feldstärke in der Bohrung des Zinneinkristallrohres nach Unterschreiten des Sprungpunktes sowie remanentes Feld nach Ausschalten des äußeren Feldes.

dargestellte Feldverteilung ein. Als Abszisse ist wieder der Winkel α (vgl. Abb. 17), als Ordinate der doppelte ballistische Ausschlag eingetragen. Die Parallele zur Abszissenachse entspricht der Größe des homogenen Feldes. Es ist deutlich aus Abb. 18 zu ersehen, daß die Feldstärke im Innern in den meisten Meßpunkten größer ist als die des homogenen Feldes, im Mittel etwa um 10 Proz. Die Abweichungen vom Mittel sind auf dem Kreis von 4 mm Durchmesser größer als auf dem von 2 mm Durchmesser. Dieser Anstieg des Feldes entspricht durchaus dem Ergebnis, das mit dem Bleiröhrchen erhalten wurde.

Schaltet man das äußere Feld im supraleitenden Zustand des Kristalls aus, so bleibt bei dem durchbohrten Zinneinkristall das Magnetfeld im Innern nicht wie bei den Bleiröhrchen bestehen, sondern es sank bis auf etwa 40 Proz. ab. Die Größe der übrigbleibenden Feldstärke in den einzelnen Punkten ist ebenfalls in Abb. 18 eingetragen.

In den Tabellen VI und VII sind außer den ballistischen Ausschlägen (in anderen Einheiten als in Abb. 18) nach Eintritt der Supraleitfähigkeit und nach Ausschalten des Feldes noch die Winkel β eingetragen, die die Richtung des Feldes bzw. der Spulenfläche kennzeichnen (Abb. 13). Die Richtung des Feldes im Innern weicht, wie aus Tabelle VI ersichtlich ist, an sämtlichen Punkten um etwa den gleichen Betrag von 10° von der ursprünglichen Richtung des homogenen Feldes ab, worauf weiter unten noch näher eingegangen wird.

Tabelle VI.

Innenraum des durchbohrten Zinn-Kristalls. Feld (eingeschaltet oberhalb des Sprungpunktes) nach Unterschreiten des Sprungpunktes. Erdfeldkompensation eingeschaltet. Für homogenes Feld ballistischer Ausschlag $A = 294$ Skalenteile.

Stellung der Meßspule (Abb. 17)	β (Abb. 13) in Grad	Ballistischer Ausschlag A in Skalenteilen
1	100	314
2	90	348
3	160	268
4	100	325
5	100	354
6	100	306
7	95	272
8	100	284
9	95	337
10	95	364
11	105	344
12	95	318
13	100	318
1	100	314
Mittelwert	98	316

Tabelle VII.

Innenraum des durchbohrten Zinn-Kristalls. Remanenzfeld. Erdfeldkompensation eingeschaltet. Kristall um 20° gedreht. Für homogenes Feld ballistischer Ausschlag $A = 294$ Skalenteile.

Stellung der Meßspule (Abb. 17)	β (Abb. 13) in Grad	Ballistischer Ausschlag A in Skalenteilen
1	100	114
2	95	127
3	93	114
4	90	99
5	100	107
6	100	115
7	90	113
8	90	109
9	95	109
10	95	131
11	105	98
12	95	120
13	85	111

Ähnlich liegen die Verhältnisse beim inneren Remanzfeld: Die Richtung der Feldstärke in den einzelnen Punkten war überall wieder ungefähr dieselbe wie vor dem Ausschalten des Feldes, wie aus Tabelle VII ersichtlich ist. Auch hierauf ist weiter unten noch näher eingegangen.

Schaltete man das äußere Feld wieder ein, so ergab sich nicht die ursprüngliche Feldstärke

im Innern des Zinneinkristallrohres, sondern die Größe des verbliebenen Remanenzfeldes stieg nur um etwa 3 Proz. an. Diese Erhöhung um 3 Proz. verschwand wieder, wenn das äußere Feld wieder ausgeschaltet wurde. Ein hundertmaliges Ein- und Ausschalten hatte stets dasselbe Ergebnis. Sowohl das Remanenzfeld wie auch das ursprüngliche Feld im Innern wurden nach Größe und Richtung über 2 Stunden lang beobachtet. Die Feldstärken blieben an allen Stellen völlig konstant.

Um festzustellen, ob es auf die Magnetfeldverteilung im Innern des Kristalls von Einfluß war, ob die Abkühlung von außen oder von innen her erfolgte, wurden mehrere Meßreihen durchgeführt, bei denen der Einkristall außen mit einem Vakuummantel umgeben war. In demselben herrschte beim Erniedrigen der Temperatur unter den Sprungpunkt durch Abpumpen des Heliumdampfes Klebevakuum. Man konnte daher sicher sein, daß der Kristall nur von innen her abgekühlt wurde. Die Ergebnisse dieser Meßreihe enthält Tabelle VIII für das Feld nach Unterschreiten des Sprungpunktes, Tabelle IX für das Remanenzfeld.

Tabelle VIII.

Innenraum des durchbohrten Zinn-Kristalls. Feld (eingeschaltet oberhalb des Sprungpunktes) nach Unterschreiten des Sprungpunktes. Erdfeldkompensation eingeschaltet. Vakuummantel evakuiert. Für homogenes Feld ballistischer Ausschlag $A = 294$ Skalenteile.

Stellung der Meßspule (Abb. 17)	β (Abb. 13) in Grad	Ballistischer Ausschlag A in Skalenteilen
1	100	324
2	90	344
3	100	272
4	100	330
5	100	348
6	100	310
7	95	287
8	100	292
9	95	337
10	95	361
11	105	349
12	95	326
13	100	327
1	100	319
Mittelwert	98	322

Bei einer weiteren Meßreihe wurde der Vakuummantel mit Helium gefüllt, so daß nun die Abkühlung außen und innen gleichzeitig, vermutlich sogar außen früher erfolgte, da bei Abpumpen außen der Dampfdruck des Heliums schneller sinken wird als in der langen, engen Bohrung des Kristalls. Die Ergebnisse dieser Meßreihen sind die in Tabelle VI und VII eingetragenen Werte. Ein Vergleich von diesen mit denen von Tabelle VIII und IX zeigt, daß ein nennenswerter Unterschied zwischen den Messungen mit und ohne Vakuummantel nicht vorhanden ist. Es ergeben sich also dieselben Feldstärken im Innern, wenn man den Kristall von außen oder von innen her abkühlt.

Tabelle IX.

Innenraum des durchbohrten Zinn-Kristalls. Remanenzfeld. Erdfeldkompensation eingeschaltet. Vakuummantel evakuiert. Für homogenes Feld ballistischer Ausschlag $A = 294$ Skalenteile.

Stellung der Meßspule (Abb. 17)	β (Abb. 13) in Grad	Ballistischer Ausschlag A in Skalenteilen
1	95	129
2	90	134
3	90	128
4	85	113
5	95	112
6	85	133
7	90	128
8	90	125
9	95	116
10	100	130
11	90	108
12	90	127
13	90	128

Es liegt nahe, die Drehung der Feldrichtung um etwa 10° auf die Kristallstruktur zurückzuführen. Der Kristall wurde deshalb ähnlich wie früher der massive Kristall gedreht, und zwar um 20°. Eine wesentliche Änderung von Größe und Richtung der Feldstärken im Innern war jedoch nicht vorhanden. Entspricht dem homogenen Magnetfeld ein ballistischer Ausschlag von 791 Skalenteilen, so waren die Mittelwerte der Feldstärke im Innern vor und nach der Drehung um 20° 856 bzw. 837 Skalenteile, der Mittelwert des Remanenzfeldes nach dem Abschalten des äußeren Feldes 295 bzw. 325 Skalenteile. Die Richtung der Feldstärken war in den beiden Fällen innerhalb der Beobachtungsfehler dieselbe.

Die Ausmessung des Feldes in der äußeren Umgebung des durchbohrten Zinnkristalls ergab folgendes:

Falls das homogene Feld von etwa 5 Gauß vor Eintritt der Supraleitfähigkeit eingeschaltet wurde, ergab sich auf den beiden Kreisen von 12 und 20 mm Durchmesser die in Abb. 19 dargestellte Feldverteilung, wobei die Parallele zur Abszissenachse wieder dem homogenen Feld entspricht. Das Erdfeld war dabei wieder durch besondere Spulen kompensiert. Man sieht, daß die Feldstärke jetzt offenbar nicht mehr derjenigen entspricht, die bei der Permeabilität $\mu = 0$ zu erwarten wäre. Die genauen Werte der Feldstärken sowie der Richtungswinkel α und β

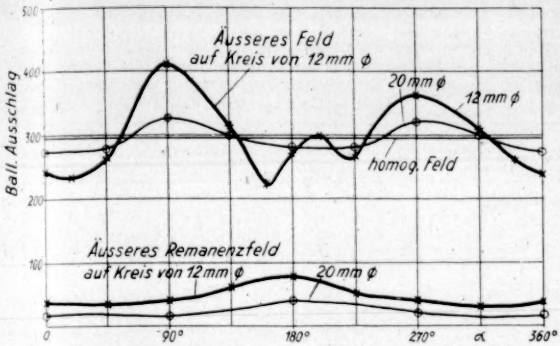

Abb. 19. Feldstärken in der äußeren Umgebung des durchbohrten Zinneinkristalls nach Unterschreiten des Sprungpunktes sowie remanentes Feld nach Ausschalten des äußeren Feldes.

Tabelle X.

Außenraum des durchbohrten Zinn-Kristalls. Feld (eingeschaltet oberhalb des Sprungpunktes) nach Unterschreiten des Sprungpunktes. Für homogenes Feld ballistischer Ausschlag $A = 294$ Skalenteile.

α (Abb. 13) in Grad	β (Abb. 13) in Grad	Ballistischer Ausschlag A in Skalenteilen	α (Abb. 13) in Grad	β (Abb. 13) in Grad	Ballistischer Ausschlag A in Skalenteilen
Kreis von 12 mm Durchmesser			Kreis von 20 mm Durchmesser		
0	85	245	0	90	275
20	94	236	90	92	327
45	103	261	45	95	281
90	100	408	135	90	297
135	70	315	180	90	277
160	85	220	225	95	286
180	95	268	270	92	321
200	90	298	315	90	299
225	107	264			
270	90	361			
315	75	307			
340	85	260			

(Abb. 13) sind aus der Tabelle X zu ersehen. Den Verlauf der Feldstärke zeigt noch besser die weiter unten aufgeführte Abb. 21.

Nach dem Ausschalten des äußeren Feldes verschwand im Gegensatz zum Resultat bei den Versuchen mit dem massiven Zinnkristall das Feld in der äußeren Umgebung des durchbohrten Kristalls nicht völlig, sondern es blieb das in Abb. 19 sowie in Tabelle XI eingetragene remanente Feld zurück. Der Verlauf der Kraftlinien ist noch anschaulicher aus der auf S. 465 gegebenen Abb. 22 zu ersehen.

Auch bezüglich des Außenfeldes wurde wieder der Einfluß der Kristallstruktur untersucht, indem eine Meßreihe nach Drehung des Kristalls um 20° durchgeführt wurde. Die bei dieser Meßreihe erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 20 sowie in Tabelle XII und XIII eingetragen. Auch in diesem Fall war das Erdfeld kompensiert. Ein nennenswerter Einfluß der Drehung ist nach den Ergebnissen nicht vorhanden.

Einen Überblick über die gesamten Meßergebnisse mit dem durchbohrten Zinnkristall geben die Abb. 21, 22 und 23.

In Abb. 21 entsprechen die ausgezogenen Striche der Richtung des gemessenen Feldes, die daneben gesetzten Zahlen den Werten der Feldstärke (bzw.

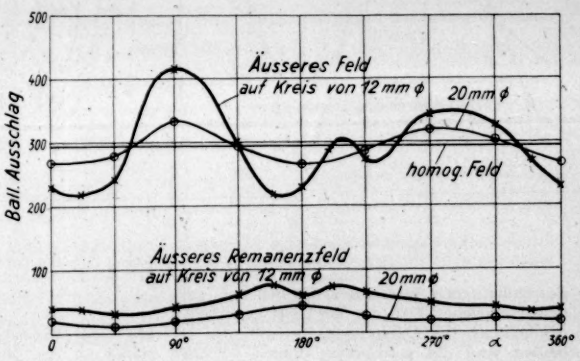

Abb. 20. Feldstärken in der äußeren Umgebung des um 20° gedrehten Zinneinkristalls nach Unterschreiten des Sprungpunktes sowie remanentes Feld nach Ausschalten des äußeren Feldes.

Tabelle XI.

Außenraum des durchbohrten Zinn-Kristalls. Remanenzfeld. Erdfeldkompensation eingeschaltet. Für homogenes Feld ballistischer Ausschlag $A = 294$ Skalenteile.

α (Abb. 13) in Grad	β (Abb. 13) in Grad	Ballistischer Ausschlag A in Skalenteilen
Kreis von 12 mm Durchmesser		
0	130	38
45	25	33
90	— 80	38
135	— 130	61
180	100	78
225	— 30	50
270	— 135	36
315	180	30
Kreis von 20 mm Durchmesser		
0	140	17
90	— 100	15
180	130	38
270	— 115	20

Tabelle XII.

Außenraum des durchbohrten Zinn-Kristalls. Feld (eingeschaltet oberhalb des Sprungpunktes) nach Unterschreiten des Sprungpunktes. Kristall um 20° gedreht. Für homogenes Feld ballistischer Ausschlag $A = 294$ Skalenteile.

α (Abb. 13) in Grad	β (Abb. 13) in Grad	Ballistischer Ausschlag A in Skalenteilen
Kreis von 12 mm Durchmesser		
0	85	231
20	90	220
45	107	242
90	100	415
135	73	301
160	85	217
180	93	230
200	100	289
225	98	272
270	85	345
315	80	329
340	78	268
Kreis von 20 mm Durchmesser		
0	87	267
45	100	280
90	93	334
180	90	265
135	85	299
225	94	292
270	90	320
315	90	304

des ballistischen Ausschlages) für den Fall, daß dem homogenen Feld der Wert 294 entspricht. Ähnlich ist die Darstellung in Abb. 22. In beiden sind die punktierten Linien so ein-

Tabelle XIII.

Außenraum des durchbohrten Zinn-Kristalls. Remanenzfeld. Erdfeldkompensation eingeschaltet. Kristall um 20° gedreht. Für homogenes Magnetfeld ballistischer Ausschlag $A = 294$ Skalenteile.

α (Abb. 13) in Grad	β (Abb. 13) in Grad	Ballistischer Ausschlag A in Skalenteilen
Kreis von 12 mm Durchmesser		
0	130	38
20	80	42
45	30	33
90	— 82	38
135	— 140	61
160	150	76
180	112	57
200	65	73
225	— 22	65
270	— 140	47
315	165	40
340	140	31
Kreis von 20 mm Durchmesser		
0	130	20
45	45	11
90	— 102	19
135	— 170	34
180	120	37
225	0	22
270	— 120	21
315	— 155	23

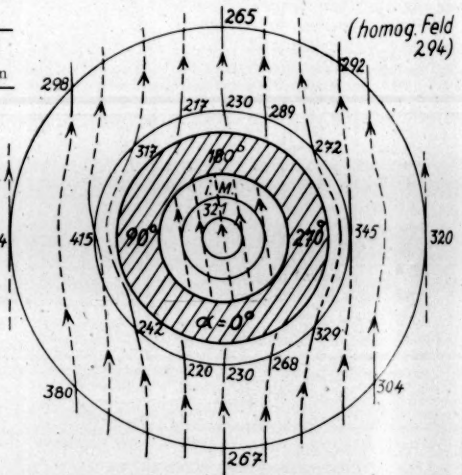

Abb. 21. Feld in der äußeren Umgebung und innerhalb des durchbohrten Zinneinkristalls nach Unterschreiten des Sprungpunktes.

gezeichnet, wie nach den Richtungen der Feldstärke an den Meßpunkten der Verlauf der

Kraftlinien etwa zu erwarten ist. Die Dichte der Kraftlinien wird aber durch die punktierten Linien nicht zum Ausdruck

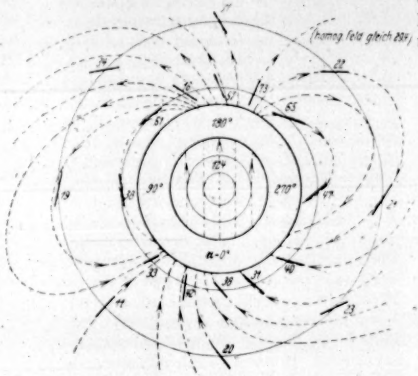

Abb. 22. Remanentes Feld in der äußeren Umgebung des durchbohrten Zinneinkristalls nach Ausschalten des äußeren Feldes.

magnetisches Feld auf. Der Verlauf der Kraftlinien im äußeren Raum entsprach wieder dem bei der Permeabilität o zu erwartenden. Die Größe der Feldstärken auf den verschiedenen Meßpunkten des Kreises mit 12–20 mm Durchmesser sind in Abb. 24 eingetragen. Ein Ver-

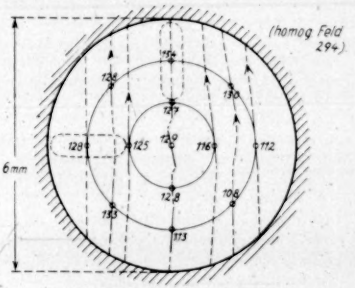

Abb. 23. Remanentes Feld im Innern des durchbohrten Zinnkristalls nach Ausschalten des äußeren Feldes.

gebracht. In Abb. 23 ist im vergrößerten Maßstab noch das remanente Feld im Innern des durchbohrten Zinnkristalls dargestellt.

Das remanente Feld im Innern ist danach ziemlich homogen. Allerdings kann man nicht sagen, wie der Kraftlinienverlauf in der unmittelbaren Nähe der Zinnoberfläche ist, da mit der Meßspule ja nur das Feld in etwa 1 mm Entfernung von der Oberfläche bestimmt werden konnte. Ein Vergleich von Abb. 22 und 23 erweckt aber wohl den Eindruck, daß das äußere remanente Feld nicht eine Fortsetzung des remanenten Feldes im Innern der Bohrung ist, d. h. die Kraftlinien im Innern scheinen sich nicht durch die Wandung hindurch in den äußeren Raum fortzusetzen. Dies ist wichtig für die Schlußfolgerungen bezüglich der Versuche mit dem durchbohrten Zinneinkristall.

Wurde das Feld erst nach Eintritt der Supraleitfähigkeit eingeschaltet, so trat in der Bohrung des Zinneinkristalls, wie schon oben erwähnt, kein

gleich von Abb. 24 und Abb. 15 zeigt, daß sich bei dem durchbohrten Zinnkristall dieselbe Feldverteilung ergibt wie bei dem massiven Kristall nach Unterschreiten des Sprungpunktes und Einschalten des Feldes oberhalb des Sprungpunktes. Die in Abb. 24 dargestellte Feldverteilung war schon vor Auffindung des neuen

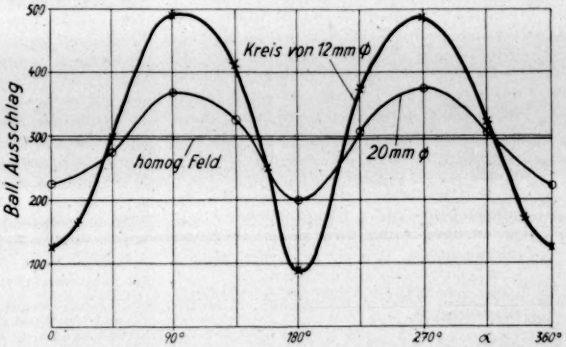

Abb. 24. Magnetfeld außerhalb des durchbohrten Zinneinkristalls für den Fall, daß das homogene Feld unterhalb des Sprungpunktes eingeschaltet wird. Erdfeld kompensiert.

Effektes auf Grund der Maxwellschen Theorie zu erwarten, bringt also nichts Neues.

3. Schlußfolgerungen aus den Versuchsergebnissen.

Die Hauptergebnisse der vorstehend beschriebenen Versuche kann man folgendermaßen zusammenfassen:

1. Ein oberhalb des Sprungpunktes in einem massiven, sehr reinen supraleitenden Metall ursprünglich gleichmäßig über den Querschnitt verteilter Strom wird beim Eintritt der Supraleitfähigkeit zu einem Oberflächenstrom. Hiermit hängt zusammen, daß die Sprungkurve sehr reiner Metalle, sofern man den Meßstrom nicht kommutiert, auch ohne Anwesenheit eines Magnetfeldes oder zum mindesten bei Anwesenheit eines sehr schwachen Magnetfeldes starke Hysteresiserscheinungen aufweist.
2. Ein oberhalb des Sprungpunktes eingeschaltetes homogenes Magnetfeld (benutzt wurden Felder von 40 Gauß Stärke) wird aus einem massiven ,völlig reinen, supraleitenden Metall beim Eintritt der Supraleitfähigkeit völlig aus dem Metall herausgedrängt.
3. Bei einem nicht massiven, eine Höhlung oder eine Bohrung enthaltenden Supraleiter sind die Erscheinungen, auch wenn ein sehr reines Metall verwendet wird, erheblich komplizierter als bei einem massiven Supraleiter. In der Bohrung der untersuchten Blei- und Zinnrohre blieb das senkrecht zur Achse der Bohrung gerichtete homogene Magnetfeld nach Unterschreiten des Sprungpunktes bestehen; seine Stärke stieg sogar um 5 bis 10 Proz. an. Beim Ausschalten des äußeren Feldes verschwand die Feldstärke in der Bohrung nicht. Welcher Bruchteil bestehen bleibt, hängt offenbar von der Form, der Dicke der Wandstärke, vielleicht auch vom Material und der Temperatur, bis zu der der Sprungpunkt unterschritten wird, ab; denn die Versuche ergaben beim Blei und Zinnrohr nicht dasselbe. Auch in der äußeren Umgebung der supraleitenden Rohre verschwindet das Magnetfeld beim Ausschalten des äußeren Feldes nicht völlig, sondern es bleibt ein remanentes Feld bis zu 25 Proz. des ursprünglichen homogenen Feldes zurück. Auch bei der Größe dieses äußeren remanenten Feldes scheinen eine Reihe von Umständen mitzusprechen.

Diskussion der unter 2 zusammengefaßten Ergebnisse.

Der grundliegende Effekt ist offenbar der unter 2 angegebene, auf den deshalb zunächst etwas näher eingegangen werde. Seine Existenz wurde nach der ersten Veröffentlichung von Meißner und Ochsenfeld durch verschiedene andere Beobachter bestätigt. Hierbei wurde die Supraleitfähigkeit teilweise nicht durch Unterschreiten der Sprungpunktstemperatur, sondern durch Unterschreiten des magnetischen Schwellenwertes bei konstanter Temperatur hergestellt. Zum Beispiel fanden Keeley, Mendelssohn und Moore[1]), daß aus sehr reinen Quecksilberzylindern ein parallel zu ihrer Achse gerichtetes Magnetfeld bei Eintritt der Supraleitfähigkeit völlig verdrängt wurde. Tarr und Wilhelm[2]) stellten fest, daß aus reinen Quecksilberkugeln, die sich in Öl befanden, ein homogenes Magnetfeld völlig verschwand. De Haas und Frau Casimir-Jonker[3]) beobachteten, daß in Bohrungen nahe der Oberfläche eines Zinneinkristalls das oberhalb des Sprungpunktes eingeschaltete, senkrecht zu den Bohrungen gerichtete Magnetfeld beim Unterschreiten des Sprungpunktes nahezu auf Null sinkt. Bei nicht sehr reinen Metallen dagegen erhielten die verschiedenen Beobachter übereinstimmend das Ergebnis, daß die Verdrängung der Kraftlinien bei Unterschreitung des Sprungpunktes oder des magnetischen Schwellenwertes um so geringer ist, je unreiner die Substanzen sind. Hierauf ist weiter unten eingegangen.

Bleibt man zunächst bei dem Ergebnis für sehr reine, massive Metalle stehen und fragt sich, wie sich dasselbe zu den früheren Vorstellungen über Supraleitung verhält, so ist die Sachlage folgende:

Man hatte früher das Absinken des Widerstandes auf einen unmeßbar kleinen Betrag, oder was dasselbe ist, das völlige Verschwinden der elektrischen Feldstärke bei gleichzeitig fließendem Strom als das Merkmal für Supraleitfähigkeit angesehen. Von Lippmann[4]) wurden die Folgerungen behandelt, die sich aus der Hypothese des vollkommenen Leiters mit Hilfe der Maxwellschen Gleichungen ergeben. In ähnlicher Weise gingen später H. A. Lorentz[5]), von Laue[6]), von Laue und Möglich[7]) u. a. vor. Dabei wurde im allgemeinen schon vom supraleitenden Zustand ausgegangen und angenommen, z. B. von Lippmann, daß im Supraleiter auch im supraleitenden Zustand im Gegensatz zu den unter 1 dargelegten Versuchsergebnissen ein magnetisches

1) Nature **134**, 773, 1934.
2) Can. Journ. Research **12**, 265, 1935; Transact. Roy. Soc. Canada **28**, III, 61, 1934.
3) Physica **1**, 291; Comm. Leiden 229d, 1934.
4) Compt. Rend. **168**, 78, 1919. Vgl. auch Maxwell, Elektr. u. Magn., II, § 654, 655, 840. Oxford 1873.
5) Comm. Leiden 50b, 1924.
6) Physik. Zeitschr. **33**, 793, 1932.
7) Berl. Ber. **16**, 544, 1933.

Feld existieren kann. Auf Grund der Maxwellschen Theorie ergab sich bei dieser Annahme, daß dieses magnetische Feld dauernd auch nach Ausschalten des äußeren Feldes bestehen bleibt, oder wie man sagt, eingefroren ist. Denn bei unendlich großer Leitfähigkeit folgt aus den Maxwellschen Gleichungen für die magnetische Induktion $\mathfrak{B}$ mit Rücksicht auf das Verschwinden der elektrischen Feldstärke für jeden Punkt im Innern des Supraleiters

$$\dot{\mathfrak{B}} = 0; \qquad \mathfrak{B} = \text{const.}, \tag{13}$$

Wegen der Stetigkeit der Tangentialkomponenten der elektrischen Feldstärke ist auch an der äußeren Oberfläche des Supraleiters

$$\dot{\mathfrak{B}}_n = -\operatorname{rot}_n \mathfrak{E} = 0; \qquad \mathfrak{B}_n = \text{const}, \tag{14}$$

wenn n die Normale zur Oberfläche des Supraleiters ist. Die Normalkomponente der Induktion an der Oberfläche des Supraleiters kann sich also nicht ändern, welche Veränderungen des äußeren Feldes man auch vornimmt.

Die Vorgänge beim Eintritt der Supraleitung wurden hierbei niemals betrachtet, wohl aber stillschweigend angenommen, daß sich beim Eintritt der Supraleitfähigkeit die Permeabilität nicht ändert, sondern auch im supraleitenden Zustand des supraleitenden Metalls wie im nicht supraleitenden nahezu den Wert 1 hat. Hätte man eine Änderung der Permeabilität am Sprungpunkt zugelassen, so hätte man nicht ohne weiteres erwarten können, daß ein oberhalb des Sprungpunktes vorhandenes Magnetfeld beim Eintritt der Supraleitung einfriert, wie man es tatsächlich immer getan hatte. Die Annahme, daß im supraleitenden Zustand des Supraleiters in ihm ein Magnetfeld vorhanden sein kann, war also im Grunde genommen eine Hypothese, die nicht aus den Maxwellschen Gleichungen folgte, sondern darauf beruhte, daß man stillschweigend das Konstantbleiben der Permeabilität voraussetzte.

Andererseits kann man den Zustand, der dann eintritt, wenn man in Gegenwart eines Supraleiters nach Unterschreitung seines Sprungpunktes ein Magnetfeld einschaltet, für einen einfach zusammenhängenden Körper auch so beschreiben, daß man sagt, er verhält sich so, als ob seine Permeabilität $\mu = 0$ wäre. Denn bei einfach zusammenhängenden Körpern sind die Folgerungen, die beim Einschalten eines Feldes im supraleitenden Zustand erfüllt werden müssen, dieselben wie für den Fall $\mu = 0$, nämlich die folgenden: Die Normalkomponenten der magnetischen Induktion müssen für alle Punkte der Oberfläche des Körpers verschwinden, und die Feldstärke muß im Unendlichen ebenso groß sein, wie wenn der Supraleiter nicht vorhanden wäre.

Auch die Erklärung, die von Laue[1]) für den scheinbaren Unterschied der Schwellenwerte für einen zylindrischen Zinnkristall im longitudinalen und transversalen Magnetfeld auf Grund der Annahme gab, daß die größte Tangentialkomponente des Magnetfeldes für den Schwellenwert maßgebend ist, ist noch in der Maxwellschen Theorie mit konstantem Wert von μ und unendlich großer Leitfähigkeit enthalten. Sie wird durch den neuen Effekt nicht berührt, sondern höchstens dadurch, daß nach Messungen von De Haas und Casimir-Jonker[2]) das Magnetfeld nicht plötzlich in den Supraleiter eindringt, sondern allmählich, so daß das Erscheinen eines Widerstandes nicht gleichzeitig mit dem Verschwinden der Supraleitfähigkeit an der Oberfläche zu erfolgen braucht.

Auf keinen Fall aber läßt sich durch einen Versuch, bei dem ein Magnetfeld nach Eintritt der Supraleitfähigkeit eingeschaltet wird und der untersuchte Körper supraleitend bleibt, also der Schwellenwert des Magnetfeldes für Supraleitfähigkeit nicht überschritten wird, die Existenz des unter 2. angegebenen neuen Effektes beweisen. Denn wie eben dargelegt, war ja ein Eindringen des Magnetfeldes in den Supraleiter auch schon nach den früheren Anschauungen wegen der Maxwellschen Theorie für den Fall, daß die Leitfähigkeit im Supraleiter überall unendlich groß ist, unmöglich. Dies ist in neueren Arbeiten nicht immer beachtet worden. Die wesentlichste Erkenntnis, die der neue Effekt gebracht hat, ist vielmehr folgende: Auch ohne Anwesenheit eines elektrischen Feldes muß bei Eintritt der Supraleitfähigkeit in einem reinen Metall etwas vor sich gehen, wodurch die Verdrängung der magnetischen Kraftlinien, die vorher den Supraleiter durchsetzten, bewirkt wird. Man könnte denken, daß sich dies phänomenologisch am einfachsten so deuten ließe, daß die Permeabilität des Supraleiters beim Eintritt der Supraleitfähigkeit den Wert Null, die diamagnetische Suszeptibilität also den Wert $-1/4\pi$ annimmt. Wie wir sehen werden, kommt man aber mit dieser Darstellung wegen der unter 3 zusammengefaßten Versuchsergebnisse nicht durch. Sie ist auch schon deshalb nicht streng durchführbar, weil die Anwendung der Maxwellschen Theorie für den Fall unendlich großer Leitfähigkeit einem mathematischen, physikalisch unmöglichen Grenzfall entspricht, bei dem unendlich dünne Oberflächenströme auftreten.

In Wirklichkeit dringt das magnetische Feld ein gewisses Stück in den Supraleiter ein, so daß

1) Physik. Zeitschr. **33**, 793, 1932.
2) Physica **1**, 291, 1934; Comm. Leiden 229d, 1934.

man keine Flächenströme, sondern Volumenströme, wenn auch solche sehr geringer Dicke, im Supraleiter hat. Auf Grund dieser Erkenntnis haben Becker, Heller und Sauter[1]) sowie Braunbek[2]) die sog. Beschleunigungstheorie ausgearbeitet, bei der berücksichtigt wird, daß die Elektronen im elektrischen Feld, auch wenn Supraleitung vorhanden ist, zunächst bis zu der der Endstromstärke entsprechenden Geschwindigkeit beschleunigt werden. Bei Zugrundelegung dieser Theorie kann man nicht mehr davon sprechen, daß auch in der Nähe der Oberfläche des Supraleiters die Permeabilität Null ist. Die Beschleunigungstheorie erklärt aber auch in keiner Weise den neuen Effekt. Es zeigt sich ferner, daß auch in anderer Hinsicht für sie eine gewisse Schwierigkeit vorhanden ist: Ohne Einführung von Zusatzhypothesen muß man nach ihr offenbar annehmen, daß beim Verschwinden der Supraleitung die Energie des vorhandenen Stromes in Wärme umgesetzt wird, indem die Bewegung der Elektronen beim Verschwinden der Supraleitung durch Zusammenstoß von Elektronen und Atomen (klassisch gesprochen) vernichtet wird. Dies steht aber in Widerspruch zu der thermodynamischen Theorie der Supraleitung von Gorter und Casimir[3]), nach der die Vorgänge beim Verschwinden der Supraleitung vollkommen reversibel sind, und die durch die Experimente über die Temperaturabhängigkeit des Schwellenwertes für Supraleitfähigkeit bis jetzt völlig bestätigt wurde: Man muß annehmen, daß die Energie des supraleitenden Stromes beim Verschwinden in freie Energie der nicht supraleitenden Phase verwandelt wird.

Hat man nun weiter nicht einen einfach zusammenhängenden, sondern einen mehrfach zusammenhängenden Supraleiter, z. B. einen ringförmigen, so ergibt sich bei Zugrundelegung der Maxwellschen Theorie für den Fall unendlich großer Leitfähigkeit unabhängig von dem Wert der Permeabilität μ, also auch für den Grenzfall $\mu = 0$, daß ein das Ringloch durchsetzender Magnetfluß bestehen bleiben muß, welche Änderungen des äußeren Magnetfeldes auch nach Eintritt der Supraleitfähigkeit vorgenommen wurden. Denn nach der Maxwellschen Theorie gilt für eine Fläche, die von dem supraleitenden Ring umrandet wird,

$$\dot{\Phi}_n = -\int \mathfrak{E}_s ds = 0; \qquad \Phi_n = \text{const.} \qquad (15)$$

Wenn $\Phi_n = \int \mathfrak{B}_n df$ der gesamte Induktionsfluß durch die vom Ring umrandete Fläche f und s das Längenelement der Umrandung der Kurve darstellt. Diese alte Feststellung wird also durch den neuen magnetischen Effekt nicht beeinträchtigt. Sie wird nur insofern modifiziert, als nach der früheren Auffassung auch der oberhalb des Sprungpunktes vorhandene magnetische Fluß durch die Masse des reinen Supraleiters selbst bestehen bleibt, während nach der neuen Erkenntnis die Kraftlinien aus der Ringmasse selbst verdrängt werden. Die Annahme $\mu = 0$ allein aber, ohne die Bedingung unendlich großer Leitfähigkeit, führt selbstverständlich nicht zum Erhaltungssatz des Magnetfeldflusses durch den Ring. — Dagegen wäre das alte Experiment, daß eine Bleikugel ein permanentes magnetisches Moment behält, wenn man sie unter den Sprungpunkt abkühlt und sodann das äußere Feld ausschaltet, nicht möglich gewesen, wenn man völlig reine Metalle verwendet hätte. Dies Experiment ist nur mit unreinen Substanzen durchführbar.

Versucht man, den experimentellen Befund 2, also den neuen magnetischen Effekt, korpuskular verständlich zu machen, so kommt man zunächst qualitativ zu folgendem: Mit Hilfe der klassischen Theorie des Diamagnetismus findet man, daß beim Eintritt der Supraleitung Supraleitelektronen auftreten müssen, die geschlossene Bahnen um sehr viele Atome beschreiben, damit die makroskopische Suszeptibilität $-1/4\pi$ des massiven Supraleiters verständlich wird. Einer solchen Annahme stehen allerdings nach Ansicht verschiedener Quantentheoretiker große Bedenken entgegen[1]). Doch sind die Meinungen hierbei noch geteilt, und es ist wohl sehr schwer, den negativen Beweis, d. h. den Beweis für die Unmöglichkeit derartiger geschlossener Elektronenbahnen, quantentheoretisch zu liefern.

Nimmt man an, daß diese geschlossenen diamagnetischen Ströme im Supraleiter auch ohne Magnetfeld oder elektrisches Feld, und zwar in statistischer Umordnung vorhanden sind, so wird die Reversibilität des Überganges vom supraleitenden zum nicht supraleitenden Zustand verständlich. Ohne eine quantentheoretische Durchführung, die ihre Zulässigkeit im einzelnen zeigt, hat diese Hypothese der geschlossenen Ströme aber natürlich noch wenig Wert.

Ob die Hypothese des festen Elektronengitters oder der Elektronenketten[2]), die kürzlich Stark[3]) von einer neuen Seite her für die Erklärung der Supraleitung herangezogen hat, den neuen magnetischen Effekt zu erklären vermag, ist ebenfalls noch eine offene Frage.

Ein rein phänomenologischer Weg, um den dem neuen Effekt entsprechenden Zustand zu

1) Zeitschr. f. Phys. **85**, 772, 1932.
2) Zeitschr. f. Phys. **87**, 470, 1934.
3) Physica **1**, 306, 1934.

1) Vgl. z. B. den Bericht von Smith u. Wilhelm, Rev. of modern Physics **7**, 238, speziell S. 266.
2) R. und L. Kronig, Zeitschr. f. Phys. **78**, 744, 1932; **80**, 203, 1933.
3) Physik. Zeitschr. **36**, 515, 1935.

beschreiben, allerdings nur den Zustand, der nach Eintritt der Supraleitung vorhanden ist, und nicht das, was beim Eintritt der Supraleitfähigkeit vor sich geht, wurde von F. und H. London aufgezeigt[1]). Mit Rücksicht auf das experimentelle Ergebnis von H. London[2]), daß ein elektrostatisches Feld im Supraleiter nicht auftritt, kommen nur folgende Formen ihrer Theorie in Betracht: Statt des Ohmschen Gesetzes gelten für den reinen Supraleiter die Gleichungen:

$$\Lambda c \operatorname{rot} \mathfrak{J} = -\mathfrak{H}; \qquad \Lambda = \frac{m}{n e^2} \cdot \tag{16a}$$

$$\Lambda (\dot{\mathfrak{J}} - \sigma \dot{\mathfrak{E}}) = \mathfrak{E} \tag{16b}$$

oder

$$\Lambda \dot{\mathfrak{J}} = \mathfrak{E} . \tag{16c}$$

Hierbei ist m und e wieder Masse und Ladung des Elektrons, n die Zahl der Supraleitelektronen je cm³, J die Stromdichte. Gleichung (16c), eine Vereinfachung von Gleichung (16b), ist identisch mit der Gleichung, die die Beschleunigungstheorie von Becker, Heller und Sauter statt des Ohmschen Gesetzes liefert. Im stationären Zustand bleibt allein Gleichung (16a) bestehen. Außer den Gleichungen (16) gelten nach der Londonschen Theorie im Supraleiter noch die Maxwellschen Gleichungen mit $\mu = 1$.

Die Gleichungen (16) vermeiden die von von Laue und den Londons[3]) behandelte, in der ursprünglichen Londonschen Theorie vorhandene Möglichkeit der negativen Wärmeerzeugung im Supraleiter.

Nach Gleichung (16a) dringt das Magnetfeld und der Strom nur sehr wenig tief in die Supraleiter ein (etwa 10^{-6} bis 10^{-4} cm), so daß praktisch im Supraleiter selbst, dem neuen Effekt entsprechend, die Induktion immer Null ist. Wieweit die Theorie die Erscheinungen im einzelnen, insbesondere die unter 3 zusammengefaßten Versuchsergebnisse mit den röhrenförmigen Supraleitern zu erklären vermag, muß abgewartet werden.

Diskussion der unter 1 zusammengefaßten Ergebnisse.

Die unter 1 zusammengefaßten Ergebnisse können als Folge des Effektes 2 aufgefaßt werden. Denn mit dem oberhalb des Sprungpunktes vorhandenen, gleichmäßig über den Querschnitt verteilten Volumenstrom ist ein Magnetfeld verknüpft, dessen Kraftlinien den Querschnitt in allen Stellen durchsetzen. Werden diese Kraftlinien bei Eintritt der Supraleitung dem Effekt 2 entsprechend aus dem Supraleiter herausgedrängt, so ist das nur möglich, wenn die Kraftlinien die Stromlinien mitnehmen, wenn also der Volumenstrom zu einem in einer dünnen Schicht fließenden Oberflächenstrom wird, wie es beobachtet wurde.

Diskussion der unter 3 zusammengefaßten Ergebnisse.

Um die Ergebnisse der Messungen mit den Hohlzylindern zu verstehen, muß man beachten, daß sich bei diesen Versuchen drei verschiedene Effekte überlagern:

a) In dem Augenblick, in dem der innere Hohlraum von einer supraleitenden Schicht umgeben ist, ist die im Hohlraum enthaltene magnetische Energie in ihm gefangen. Solange in der supraleitenden Hülle der magnetische Schwellenwert nicht überschritten wird, liegt keine Möglichkeit zur Vernichtung der magnetischen Energie durch Joulesche Wärme induzierter Ströme vor. Es müssen sich in der supraleitenden Schicht Ströme ausbilden, die das magnetische Feld im Innern der supraleitenden Hülle nach Richtung und Größe vollständig aufrechterhalten. Man kann dann aber nicht mehr davon sprechen, daß die Permeabilität Null ist, da Normalkomponenten der Induktion auftreten müssen.

b) Mit Rücksicht auf den neuen Grundeffekt, das Verdrängen der magnetischen Kraftlinien aus dem Supraleiter bei Eintritt der Supraleitfähigkeit; wird man annehmen, daß aus der supraleitenden Schicht des Hohlzylinders die Kraftlinien ebenfalls möglichst herausgedrängt werden. Ein Teil der Kraftlinien wird in den inneren Hohlraum gedrängt werden, so daß in ihm die Feldstärke etwas größer werden wird, als sie vor Eintritt der Supraleitfähigkeit war, wie dies tatsächlich beobachtet wurde. Seltsam ist allerdings, daß der Anstieg der Feldstärke unabhängig davon ist, ob von außen oder von innen her gekühlt wird. Man sollte denken, daß beim Kühlen von innen her zunächst die innere Oberfläche supraleitend wird und die in der Rohrwandung vorhandenen Kraftlinien daher wesentlich nach außen herausgedrängt werden.

c) Wenn die Kraftlinien gemäß a) sich in der supraleitenden Schicht schließen, müssen sie offenbar stark zusammengedrängt werden. Es scheint daher sehr wohl möglich, daß dabei stellenweise, wie es Gorter und Casimir[1]) annehmen, der magnetische Schwellenwert überschritten wird und die Supraleitfähigkeit verschwindet. Es können sich dabei ringförmige supraleitende oder mehrfach

1) a. a. O.

1) F. und H. London, Proc. Roy. Soc. London A **149**, 71, 1935; Physica **2**, 341, 1935.

2) H. London, Proc. Roy. Soc. London A **155**, 102, 1936.

3) M. v. Laue, F. und H. London, Zeitschr. f. Phys. **96**, 359, 1935.

zusammenhängende supraleitende Körper ausbilden. Der Magnetfeldfluß durch die von denselben umrandeten Oberflächen muß gemäß früherem konstant bleiben, so daß nunmehr beim Ausschalten des äußeren Feldes ein remanentes Feld übrig bleiben muß. Es scheint auch möglich, daß die im Supraleiter sich schließenden Kraftlinien teilweise bis nahe an die äußere Oberfläche reichen und dort den Zustand beeinflussen. Allerdings hat man nach Abb. 22 und 23 den Eindruck, daß die remanenten Felder im Innern und im Äußeren nicht unmittelbar miteinander zusammenhängen. Trotzdem kann eine gegenseitige Beeinflussung wohl möglich sein.

Da der magnetische Schwellenwert stark von der Temperatur abhängig ist, sollte man annehmen, daß die Größe der nichtsupraleitenden Teile mit sinkender Temperatur abnimmt. Dementsprechend könnte man vielleicht eine Veränderung hinsichtlich der Verteilung des remanenten Kraftfeldes bei sinkender Temperatur wahrnehmen. Sichere Versuche hierüber sind aber noch nicht angestellt.

Das Ergebnis, daß das magnetische Feld in Höhlungen beim Eintritt der Supraleitfähigkeit bestehen bleibt und sogar etwas anwächst, wurde von verschiedenen Seiten bestätigt, so z. B. von De Haas und Casimir-Jonker[1]), von Burton[2]) sowie von Tarr und Wilhelm[3]).

Schlußfolgerungen hinsichtlich des Verhaltens von unreinen Substanzen und Legierungen.

Wir wissen, daß in supraleitenden heterogenen Gemengen, z. B. in eutektischen Legierungen, bei bestimmter Temperatur nur der eine Teil des Gemenges supraleitend ist. Derselbe bildet dann offenbar, da er von nichtsupraleitenden Teilen durchsetzt ist, einen mehrfach zusammenhängenden supraleitenden Raum. Infolgedessen ist es mit Rücksicht auf die Versuchsergebnisse an den röhrenförmigen Supraleitern durchaus verständlich, daß in solchen Legierungen ein großer Teil der Kraftlinien oder alle Kraftlinien beim Eintritt der Supraleitfähigkeit einfrieren. Ein sehr überzeugender Versuch ist in dieser Hinsicht von Tarr und Wilhelm[4]) angestellt worden: Während sie fanden, daß aus Quecksilberkugeln, die in Öl suspendiert waren, das Magnetfeld bei Eintritt der Supraleitfähigkeit völlig verdrängt wird, fror bei Versuchen mit reinem Quecksilber, in dem sich Quarzkörner befanden, ein großer Teil der Kraftlinien ein.

1) Physica **1**, 291, 1934; Comm. Leiden 229d, 1934.
2) Nature **133**, 684, 1934.
3) Trans. Roy. Soc. Canada **28**, III, 61, 1934.
4) Canad. Journ. Res. **12**, 265, 1935.

Auch wenn in den Legierungen bei Erniedrigung der Temperatur weitere Teile der Substanz supraleitend werden, wird ein Teil der Kraftlinien dann eingefroren bleiben, wenn stellenweise der Schwellenwert des Magnetfeldes überschritten wird.

Warum schon in wenig verunreinigten Legierungen und, wie es scheint, auch in Mischkristalllegierungen ein großer Teil der Kraftlinien bei Eintritt der Supraleitfähigkeit einfriert, ist zunächst noch nicht recht verständlich. Diese Frage muß wohl noch durch weitere Versuche geklärt werden.

Bezüglich der bisher vorliegenden, schon sehr umfangreichen Versuche über Legierungen sei nochmals auf die ausgezeichnete Zusammenstellung von Smith und Wilhelm verwiesen[1]).

Zusammenfassung.

Es wird eine ausführliche Darstellung der Messungen über die Änderung der Stromverteilung und der magnetischen Induktion beim Eintritt der Supraleitfähigkeit gegeben, die von Meißner, Meißner und Ochsenfeld sowie Meißner und Heidenreich durchgeführt wurden. Teilweise wurde dabei das Magnetfeld in der Umgebung der Supraleiter an vielen Punkten nach Richtung und Größe ausgemessen, so daß man ein genaues Kraftlinienbild erhielt. Die Hauptergebnisse sind folgende:

1. Beim Eintritt der Supraleitfähigkeit wird der über den ganzen Querschnitt eines sehr reinen Metalles verteilte Volumenstrom zu einem in einer dünnen Schicht fließenden Oberflächenstrom.
2. Aus einem massiven, sehr reinen supraleitenden Zylinder werden die Kraftlinien beim Eintritt der Supraleitfähigkeit völlig verdrängt. Das Kraftlinienbild in der Umgebung von massiven, reinen Supraleitern ist nach Eintritt der Supraleitfähigkeit so, wie es für den Wert Null der Permeabilität des Supraleiters nach der Maxwellschen Theorie zu erwarten ist.
3. Im Innern eines röhrenförmigen, sehr reinen Supraleiters wird das Magnetfeld beim Eintritt der Supraleitfähigkeit eingefangen. Die Feldstärke steigt dabei etwas an. Beim Ausschalten des äußeren Feldes bleibt das Feld in der Bohrung teilweise bestehen. Es ist nahezu homogen. Auch außerhalb des Rohres bleibt ein remanentes Feld zurück, dessen Verteilung ebenfalls genau ausgemessen wurde. Seine Stärke betrug bis zu 25 Proz. des ursprünglichen homogenen Feldes.

Dem Technischen Oberinspektor Giloi und dem Technischen Sekretär M. Schulze danken wir für die wertvolle Hilfe bei den experimentellen Arbeiten.

1) Rev. of modern Physics **7**, 238, 1935.

(Eingegangen 14. April 1936.)

Ausdehnungsmessungen bei Temperaturen bis 2000° C.

Von H. Ebert und C. Tingwaldt.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Der Fortschritt in der Behandlung und Verwendung keramischer feuerfester Stoffe zeigt die Notwendigkeit, die Wärmeausdehnung dieser Stoffe bis zu den höchstmöglichen Belastungstemperaturen zu verfolgen. Ein wichtiger Beitrag zur Lösung dieser Aufgabe ist in einer Arbeit von Salmang und Gareis[1]) enthalten. Diesen Verfassern ist es gelungen, die Ausdehnung feuerfester keramischer Stoffe, die in einem Kohlegrießofen erhitzt wurden, bis weit über die Temperaturgrenzen zu ermitteln, die den Ausdehnungsbestimmungen bisher gesetzt waren. Die Beobachtungen dieser Autoren beziehen sich teilweise auf Temperaturen bis zu 2000° C.

In der vorliegenden Arbeit ist beabsichtigt, nach zwei Richtungen einen weiteren Vorstoß in das Gebiet der Ausdehnungsbestimmungen an keramischen Massen bei hohen Temperaturen zu machen. Einerseits sollen die feuerfesten Stoffe, die hier in der Form chemisch einfacher Oxyde vorliegen, unter natürlichen Bedingungen in atmosphärischer Luft und nicht, wie bei Salmang und Gareis, in einer reduzierenden Atmosphäre, so hoch wie möglich, erhitzt und durch Absolutmessungen auf ihre Ausdehnung untersucht werden. Zum andern sollen durch die Ergebnisse dieser Messungen Erfahrungen und Richtlinien gewonnen werden, die es ermöglichen, geeignete Vergleichskörper für die mittelbare (relative) Ausdehnungsbestimmung bei Temperaturen oberhalb des Verwendungsbereiches von Quarz anzugeben. Die Verfahren der mittelbaren Ausdehnungsbestimmung besitzen wegen ihrer Handlichkeit und dennoch zuverlässigen Arbeitsweise gegenüber den Methoden der unmittelbaren (absoluten) Ausdehnungsmessungen so viele Vorzüge, daß ein Gerät für relative Ausdehnungsmessungen bis zu Temperaturen von 2000° C für die experimentelle Forschung von großer Bedeutung ist.

Die bei der Herstellung von Leuchtstiften und Öfen aus Nernstscher Masse kürzlich gewonnenen Erfahrungen[2]) boten die Möglichkeit, die Beantwortung der eben dargelegten Fragen durch den Bau eines geeigneten Versuchsofens in Angriff zu nehmen.

In Abb. 1 ist eine Seitenansicht des für die vorliegenden Messungen verwendeten Ofens angegeben. Als Heizrohr dient ein von der Porzellan-Manufaktur bezogenes Rohr aus Zirkonoxyd von 100 bis 110 mm Länge, dem inneren Durchmesser 6,5 bis 7 mm und dem äußeren Durchmesser 10,5 mm, welchem durch mehrmaliges Tränken mit Yttriumnitratlösung und darauffolgendes Ausglühen Yttriumoxyd im Betrage von etwa 5 Proz. beigesetzt ist. Die erste Zündung und damit die Umwandlung in ein Nernstrohr erfolgt in der andernorts beschriebenen Weise[1]) durch Erhitzen des Rohres unter der Einwirkung einer elektrischen Spannung in einem großen Platinheizofen. Die Stromzuführungen des Heizrohres bestehen aus Platinrhodiumband, welches um die Rohrenden geschlungen und zunächst durch dünnen Platindraht festgehalten wird. Die Rohrenden und die Metallbelegung werden dann mit einer wäßrigen Paste, bestehend aus 90 Proz. Zirkonoxyd und 10 Proz. Yttriumoxyd, bedeckt. Über diese Masse kommen, wie Abb. 1b zeigt, Schutzhüllen, die aus Marquardtscher Masse hergestellt sind. Diese Hüllen bilden gleichzeitig die Lagerung für das Heizrohr und werden von zwei in der Mitte durchbohrten kreisförmigen Scheiben *K* aus Marquardtmasse getragen, die ihrerseits in zwei mit kreisförmigen Öffnungen versehenen Metallsektoren *M* eingelassen sind. Die Metallsektoren sind durch Schrauben mit einer Stahlstange *St* verbunden, welche den ganzen Ofen trägt. Zum Schutz gegen Strahlungsverluste ist das Heizrohr konzentrisch von zwei Schutzrohren *Sch* umgeben, die in der aus Abb. 1a ersichtlichen Weise an den Scheiben *K* befestigt sind. Die Enden des Heizrohres ragen aus dem durch die Rohre *Sch* und die Scheiben *K* gebildeten Raum heraus, damit die metallischen Elektroden frei abstrahlen können und nicht so

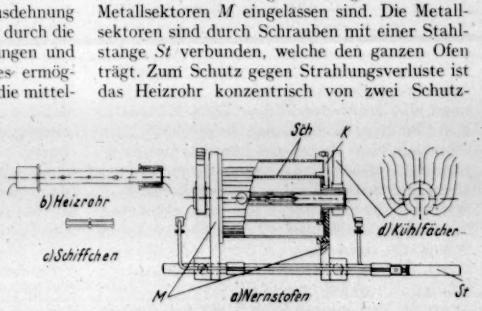

Abb. 1. Seitenansicht des Ofens.

1) H. Salmang u. F. Gareis, Sprechsaal **68**, 455, 1935.

2) C. Tingwaldt, Physik. Zeitschr. **36**, 627, 1935.

1) C. Tingwaldt, Physik. Zeitschr. **36**, 627, 1935.

leicht zerstört werden. Um bei Arbeiten im Temperaturgebiet oberhalb des Schmelzpunktes der Elektroden eine gute Wärmeableitung am Rohrende und damit eine wirksame Abkühlung der Elektroden zu erreichen, können Ringe aus Kupfer, in die Metallstreifen (Abb. 1d) fächerförmig eingelassen sind, auf die herausragenden Enden des Heizrohres geschoben werden.

Das Heizrohr ist in der Mitte quer zu seiner Länge mit einer Durchbohrung versehen. Zwei weitere Durchbohrungen befinden sich auf den beiden Rohrhälften in einem Abstand von 25 mm von der mittleren Öffnung. Die Mitten aller 6 Öffnungen liegen in einer Ebene. Ebenso wie das Heizrohr sind auch die beiden Schutzrohre mit Öffnungen versehen, deren Mitten in einer Ebene liegen und die so angeordnet sind, daß man durch das Heizrohr an drei Stellen senkrecht zur Rohrachse hindurchsehen kann.

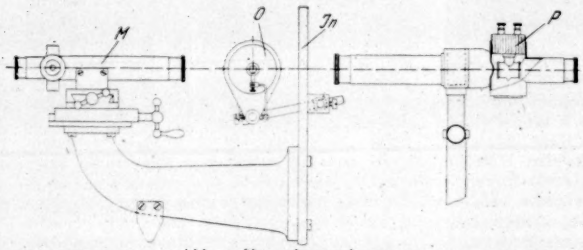

Abb. 2. Versuchsanordnung.

Die Versuchsstäbe, deren Ausdehnung gemessen werden soll, liegen in einem Schiffchen von etwa 45 mm Länge (Abb. 1c) aus Zirkonoxyd, das sich während der Beobachtungen in dem Raum zwischen den beiden seitlichen Öffnungen des Heizrohres befindet. Die Versuchsstäbe haben eine Länge von 50 mm und ragen mit beiden Kanten gleichweit aus dem Schiffchen heraus. Diese aus dem Schiffchen herausragenden Enden reichen bis zu jenen Stellen des Heizrohres, an denen sich die seitlichen Öffnungen befinden und verdecken die Öffnungen ungefähr zur Hälfte.

Da die Nernstmasse bekanntlich vorgewärmt werden muß, ehe sie unter dem Einfluß einer elektrischen Spannung selbsttätig weiterglüht, wird vor Inbetriebnahme des Ofens eine Widerstandspatrone in das Heizrohr geschoben. Die Widerstandspatrone besteht aus einem Marquardtrohr, das im Innern eine Wickelung aus Platin- oder Platinrhodiumband enthält. Durch die eingeschobene Patrone wird der Ofen erst auf eine Temperatur von etwa 1100° C erhitzt, ehe unter dem Einfluß einer Wechselspannung die Zündung einsetzt. Zur Erzielung einer Ofentemperatur von rund 2000° C hat der hier beschriebene Ofen eine Spannung von etwa 200 Volt und eine Stromstärke von 5 bis 6 Amp. benötigt.

Der Aufbau der Versuchsanordnung ist aus Abb. 2 ersichtlich. Die Ausdehnung wird mit zwei Okularmikrometern *M* unmittelbar (absolut) bestimmt. Die beiden Okularmikrometer und der Ofen *O* sind auf einer Invarplatte *In* befestigt. Jedes Mikrometer ruht auf zwei senkrecht zueinander verschiebbaren Schlitten, die auf einer mit der Invarplatte verbundenen Eisenschiene verschraubt sind. Der Ofen ist durch ein Metallgestänge, das Verschiebungen des Ofens nach allen Richtungen erlaubt, mit der Invarplatte verbunden. Die Temperaturen im Ofen werden durch ein optisches Glühfadenpyrometer *P* ermittelt, das auf der von den Mikrometern abgewendeten Seite der Invarplatte steht. Durch die Invarplatte sind drei Öffnungen gebohrt, durch welche man mit dem Pyrometer in die drei Seitenöffnungen des Heizrohres hineinvisieren kann. Die Mikrometer sind so eingestellt, daß sie durch die seitlichen Öffnungen des Heizrohres senkrecht zur Rohrachse hindurchzielen und daß die keil- und schneidenförmig ausgearbeiteten Enden der Versuchsstäbe scharf im Gesichtsfeld erscheinen. Die Stabschneiden stehen senkrecht auf der Ebene durch Mikrometer und Stabachse. Um schädliche Erwärmungen der Invarplatte und der Mikrometerobjektive zu verhindern, sind sie durch doppelwandige Asbestschirme, die mit verschließbaren Öffnungen für die Durchsicht versehen sind, vor der Ofenstrahlung geschützt. Die beiden Mikrometer haben im Okular je einen festen und einen durch Drehen einer Trommel meßbar zu verstellenden Faden. Der Beobachter sieht während der Messungen die seitlichen Öffnungen des Heizrohres zur Hälfte ausgefüllt vom leuchtenden Stabende. Die andere Hälfte bleibt dunkel. Gemessen wird die Verschiebung der Grenze Hell gegen Dunkel durch den Unterschied in der Einstellung der beweglichen Fäden im Okularmikrometer gegen die feststehenden. Die Länge des Stabes bei Zimmertemperatur wird bei einem Teil der Messungen in der gleichen Anordnung bei seitlicher Beleuchtung der Stäbe, zum anderen Teil aber auch nur mit der Schublehre auf $^1/_{10}$ mm gemessen. Durch besondere

Versuche ist festgestellt worden, daß innerhalb der Meßgenauigkeit keine Änderungen der Einstellungen erfolgen, wenn der Stab durch die Erwärmung im Ofen zum Selbstleuchter wird oder die Stabenden durch seitlich einfallendes Licht beleuchtet werden.

Die Entfernung der Objektive der Mikrometer von der Stabkante beträgt rund 90 mm. Eine Trommeldrehung um einen Teilstrich verursacht eine Verschiebung des beweglichen Fadens entsprechend einer seitlichen Verlagerung des anvisierten Gegenstandes um etwa 2,5 μ. Von der gleichen Größenordnung ist auch das optische Auflösungsvermögen der Mikrometer. Bei jeder Beobachtungstemperatur werden mehrere Einstellungen gemacht und die Ablesungen sind im Mittel auf etwa einen Teilstrich der Trommelteilung reproduzierbar. Da bei der Längenmessung die Einstellungsfehler der beiden Mikrometer eingehen, beträgt der maximale Meßfehler etwa 5 μ.

Die Temperaturen, welche die Versuchsstäbe im Ofen annehmen, werden optisch mit dem Glühfadenpyrometer gemessen. Zu dem Zweck wird das Pyrometer auf die mittlere Öffnung des Heizrohres gerichtet. Das Schiffchen hat an dieser Stelle eine Öffnung, so daß der Versuchsstab sichtbar wird. Um die Temperatur im Innern des Versuchsstabes zu messen, ist er an der im Pyrometer anvisierten Stelle mit einer Bohrung versehen. Die aus dem Innern der Bohrung kommende Strahlung darf als genügend schwarz angesprochen werden, so daß die pyrometrisch ermittelte Temperatur ohne irgendwelche Korrektionen als Stabtemperatur anzusehen ist.

Um einen gleichförmigen Temperaturverlauf im Ofen zu erzielen, werden die seitlichen Öffnungen des Heizrohres etwas größer dimensioniert als die Öffnungen in der Mitte des Rohres. Infolge des verringerten Querschnittes wird an diesen Stellen eine stärkere Heizwirkung und damit eine Verringerung des Temperaturabfalles in dem Raum zwischen Rohrmitte und den Stellen der seitlichen Öffnungen erreicht. Über die in dem leeren Ofen herrschende Temperaturverteilung gibt die folgende Tabelle Auskunft:

Tabelle I.

Temperaturverteilung im Ofen in °C.

Links	Mitte	Rechts
1383	1375	1364
1607	1509	1592
1800	1810	1798

Für die Ausdehnungsmessungen wurden absichtlich einheitliche und in ihrem chemischen Aufbau einfache Oxyde ausgewählt. Im folgenden werden die Beobachtungen an Sinterkorund, Magnesia und Zirkonoxyd mitgeteilt, die in möglichst reinem Zustand bezogen wurden. Diese Stoffe wurden bereits früher von anderen Autoren in zum Teil kleinerem Temperaturbereich untersucht. So hat Gerdien[1]) die Ausdehnung von Sinterkorund zwischen 20° und 800° gemessen. Salmang und Gareis[2]) bestimmten die Ausdehnung von Magnesia in einem Kohlegrießofen zwischen 0° und 2000°. Mit dem Verhalten von Zirkonoxyd hat sich eingehend Cohn[3]) befaßt. Er untersuchte insbesondere das Ausdehnungsverhalten verschieden aufbereiteter Zirkondioxyde.

Da in dem hier beschriebenen Ofen aus Nernstscher Masse Temperaturen unterhalb 1000° C nicht aufrechterhalten werden können, sind für das Gebiet von Zimmertemperatur bis 1000° C andere Anordnungen[4]) für die Ausdehnungsmessung gewählt worden. Hier sind die drei Stoffe mittelbar im Chevenardschen Apparat und unmittelbar (absolut) unter Benutzung derselben Mikrometer in einem Platinofen untersucht, der an die Stelle des Nernstofens gestellt werden kann. Dieser Platinofen ist ähnlich dem Nernstofen so angeordnet, daß man durch seitliche Öffnungen die Kanten des Versuchsstabes deutlich erkennen kann. Das letztere Verfahren, das Ausdehnungsbestimmungen bis zu einer Temperatur von 1200° C auszuführen gestattet, ist gewählt worden, um die Meßstäbe unter den gleichen Bedingungen wie im Nernstofen zu untersuchen und um im besonderen den Einfluß des Meßdruckes bei dem mittelbaren Verfahren auszuschließen.

In den folgenden zwei Tabellen sind die Ergebnisse für Sinterkorund und Magnesia mitgeteilt. Diese Werte sind außerdem in Kurven (Abb. 3 und 4) dargestellt. In einer weiteren Abbildung sind die Ergebnisse für Zirkonoxyd graphisch wiedergegeben.

Zu den Meßwerten mögen noch einige Bemerkungen folgen. Die Stäbe aus Sinterkorund sind ohne besondere Vorbehandlung zwischen 0° und 1800° C, also bis in die Nähe der Erweichungstemperatur, untersucht worden. Es zeigt sich, daß diese Stäbe bereits bei der Herstellung so vorbehandelt sind, daß eindeutige Meßwerte erhalten werden können. Mithin kann Sinterkorund als Vergleichsstoff bei Meßgeräten für die mittelbare Wärmeausdehnung wenigstens für Temperaturen unterhalb 1800° C verwendet

1) H. Gerdien, Zeitschr. f. techn. Phys. **13**, 586, 1932.

2) a. a. O.

3) W. M. Cohn, Keram. Rundsch. **38**, 99, 1930.

4) Bei diesen Messungen hat uns der Techniker, Herr Gutzke unterstützt.

Tabelle II.
Sinterkorund.

°C	Ausdehnung in mm/m	
	Ebert/Tingwaldt	Gerdien
300	2,00	1,92
500	3,65	3,60
700	5,40	5,32
900	7,25	—
1000	8,40	—
1100	9,30	—
1300	11,30	—
1500	13,35	—
1700	15,40	—
1800	16,55	—

Tabelle III.
Magnesia, bei 1800° gesintert.

°C	Ausdehnung in mm/m	
	Ebert/Tingwaldt	Salmang/Gareis
300	3,60	—
500	6,30	5,4
700	9,30	—
900	12,35	—
1000	13,90	12,5
1100	15,50	—
1300	18,85	—
1500	22,60	21,8
1700	26,55	—
1800	28,75	26,0

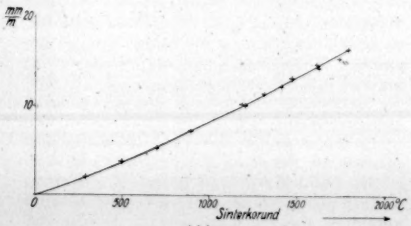

Abb. 3.

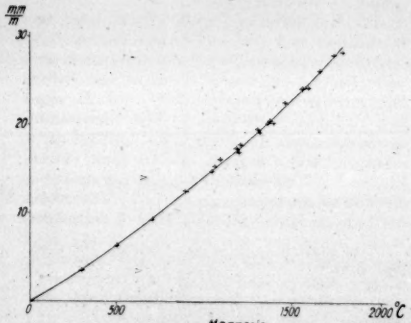

Abb. 4.

werden, wenn auch die eine Forderung nicht erfüllt ist, daß nämlich die Wärmeausdehnung des Vergleichsstoffes möglichst gering sein soll.

Weniger geeignet erscheint bereits Magnesia, das im allgemeinen erst ganz besonders vorbehandelt werden muß, ehe sich eindeutige Ausdehnungswerte ergeben. Vor allem ist das Sintern recht störend. Bei den vorliegenden Messungen wurde Magnesia nur bis 1800° C untersucht, da nach Salmang und Gareis kurz oberhalb 1800° ein Umkehrpunkt auftritt. Dieser Vorgang soll im Zusammenhang mit den Sinterungserscheinungen in einer späteren Arbeit genauer besprochen werden. Nach längerer

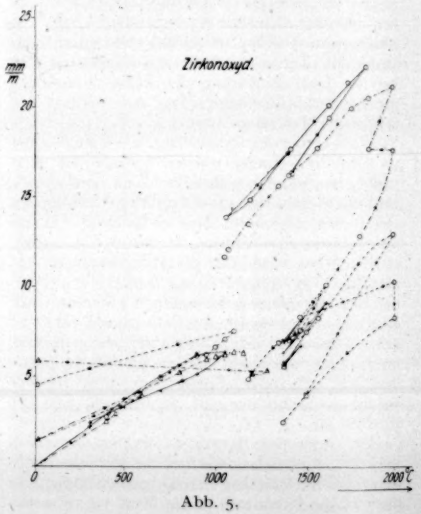

Abb. 5.

Alterung bei 1800° C konnten eindeutige Werte erhalten werden, die aber von den von Salmang und Gareis beobachteten Werten[1]) abweichen. Es kann nicht entschieden werden, ob bei den Salmang-Gareisschen Messungen der Einfluß des Meßdruckes oder die Sinterung selbst die Werte herabsetzte oder ob die hier untersuchten Stäbe nach ihrer Sinterung tatsächlich eine höhere Ausdehnung haben. Außerdem mag auch die Art der Erhitzung auf die Beobachtungsergebnisse von Einfluß gewesen sein.

Völlig ungeeignet als Vergleichsstoff ist Zirkonoxyd. Wie Abb. 5 zeigt, sind eindeutige

1) Diese Werte sind nicht direkt in der Arbeit von Salmang und Gareis angegeben, sondern sind aus einer Figur abgeleitet und daher mit einer gewissen Unsicherheit behaftet.

Werte kaum erreichbar. Dies erscheint um so schwieriger zu erzielen, je reiner das Ausgangsmaterial ist. Während Sinterkorund sich für Vergleichsmessungen als gut brauchbar erweist, ist Zirkonoxyd ein typisches Beispiel dafür, wie ein Vergleichsstoff nicht beschaffen sein darf. Zirkonoxyd wandelt sich bei etwa 1000° C um (Übergang von monoklin in tetragonal)[1]. Diese Umwandlung ist offensichtlich nicht ganz reversibel. Sie hängt ab vom Meßdruck und auch von der Erwärmungs- und Abkühlungsgeschwindigkeit. Sehr störend ist ferner die langdauernde große Sinterung. Oberhalb 1800° C beginnt der Stoff außerdem nach Beendigung der Sinterung erheblich anzuwachsen. Als Beispiel sei angeführt, daß ein Stab von 50 mm Länge nach rund einstündiger Erhitzung auf 2100° C einen Längenzuwachs von etwa $^1/_2$ mm zeigte. Es ist nicht weiter verfolgt worden, ob es sich dabei um Bildung einer Verbindung mit etwaigen Unreinheiten handelt (z. B. $Mg_2Zr_3O_8$), obgleich das untersuchte Zirkonoxyd von dem Hersteller als besonders rein ausgegeben ist, oder ob noch einmal eine neue Modifikation auftritt. Es genügt für den vorliegenden Zweck die Feststellung, daß Zirkonoxyd als Vergleichskörper für mittelbare Wärmeausdehnungsbestimmungen nicht empfohlen werden kann.

Zusammenfassung.

Eine Anordnung für Ausdehnungsmessungen wird beschrieben, welche in der Hauptsache aus einem Komparator und einem Ofen aus Nernstscher Masse besteht. In dieser Anordnung werden unmittelbare (absolute) Ausdehnungsbestimmungen an feuerfesten keramischen Stoffen ausgeführt, wobei die keramischen Massen in atmosphärischer Luft auf Temperaturen bis zu 2000° C erhitzt werden. Untersucht werden Sinterkorund, Magnesia und Zirkonoxyd. Von diesen Stoffen erweist sich Sinterkorund wegen der Konstanz und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse dazu geeignet, in Geräten für mittelbare Ausdehnungsbestimmungen als Vergleichskörper zu dienen. Eine Erweiterung der Untersuchung auf andere keramische Massen ist einer späteren Arbeit vorbehalten.

Bei der Herstellung des Ofens und während der Beobachtungen hat uns der Techniker Herr Schings wertvolle Hilfe geleistet.

1) O. Ruff und F. Ebert, Zeitschr. f. anorgan. Chem. **180**, 19, 1929.

Berlin-Charlottenburg, Mai 1936.

(Eingegangen 7. Mai 1936.)

Über den elektrischen Widerstand des Goldes bei tiefen Temperaturen im magnetischen Transversalfeld II.

Von E. Justi und H. Scheffers.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Zusammenfassung.

Kürzlich mitgeteilte Beobachtungen der Verfasser haben ergeben, daß die Zunahme des elektrischen Widerstandes, die ein Einkristallgoldstäbchen bei tiefen Temperaturen durch ein transversales Magnetfeld erfährt, von dem Winkel zwischen magnetischer Feldrichtung und Kristallachsen beträchtlich abhängt; dreht man das Magnetfeld um das Goldstäbchen als Achse, so durchläuft z. B. bei 14° abs. die Widerstandszunahme Maxima und Minima von z. B. 300 Proz. und 100 Proz. Die weitere Untersuchung dieser bei regulär gebauten Kristallen bisher nicht beobachteten starken Anisotropien hat ergeben, daß 8 Maxima auftreten, wenn man den Magnet um die [100]-Achse des Goldkristalls, und 12 Maxima, wenn man ihn um die [111]-Achse dreht. Ein Meßbeispiel für einen Kristall, bei dem die Stabachse nicht mit einer ausgezeichneten Kristallachse zusammenfällt, zeigt, daß der gemessene Widerstand auch etwas vom Sinne des Meßstromes und des Magnetfeldes abhängt, und zwar so, daß er nur bei gleichzeitiger Kommutierung beider gleich bleibt; die zusätzliche Widerstandskomponente hängt ab vom Winkel des Vektorproduktes [Meßstrom, Feldstärke] mit den Kristallachsen, womit eine Verletzung des Ohmschen Gesetzes vorliegt. Betrachtet man die Abhängigkeit der Widerstandszunahme von der magnetischen Feldstärke H, so stellt man bei Magnetwinkeln, die einer minimalen Widerstandszunahme entsprechen, langsameres, bei Winkeln maximaler Widerstandszunahme schnelleres Anwachsen als proportional H fest; für mittlere Azimute besteht eine lineare Beziehung zwischen Feldstärke und Widerstandszunahme auch oberhalb derjenigen Feldstärken, bei denen nach der Elektronengastheorie diese Kurve zur H-Achse umbiegen sollte.

Die Ergebnisse an Gold wurden mit solchen an *Al*, *Cu* und *Ag* verglichen, wobei sich zeigte, daß bei diesen unreineren Einkristallen die Anisotropie viel geringer war. Die Widerstandszunahme im Magnetfeld ist, bezogen auf den Widerstand bei 0° C, für alle Metalle von derselben Größenordnung, bezogen auf den Widerstand bei 20° abs. nimmt sie daher mit wachsender Reinheit stark zu.

1. Aufgabenstellung.

Vor kurzem haben wir[1]) über die Zunahme des elektrischen Widerstandes berichtet, die ein in der Längsrichtung vom Meßstrom durchflossenes Goldeinkristallstäbchen erfährt, wenn man senkrecht zur Stromrichtung ein Magnetfeld anlegt; diese Untersuchungen haben unter anderem gezeigt, daß die Widerstandserhöhung durch das Magnetfeld trotz der regulären Struktur des Goldes merklich von dem Winkel abhängt, den das Magnetfeld mit den Goldkristallachsen bildet; dies wurde dadurch festgestellt, daß der Magnet um den festgehaltenen Kristall (der also die Drehachse darstellte) gedreht und die Widerstandserhöhung in Abhängigkeit vom Azimut der Drehung gemessen wurde. Bei $T = 14{,}0°$ abs. und $H = 21{,}7$ kGauß betrugen beispielsweise die beobachteten relativen Widerstandszunahmen für manche Richtungen des Magnetfeldes nur etwas über 100 Proz., für andere dagegen über 300 Proz.; damit war gezeigt, daß selbst in einem regulär aufgebauten Metall die elektrische Leitung nicht nur durch das Elektronengas erklärt werden kann. Die vorliegenden Messungen haben die Aufgabe, darüber hinausgehend die beobachteten Maximal- und Minimalwinkel der Widerstandszunahme in einen eindeutigen Zusammenhang mit dem Kristallaufbau zu bringen, ferner die Gültigkeit unserer Beobachtung an Gold für andere reguläre Metalle zu prüfen und dadurch noch fehlende Erfahrungsgrundlagen für die Erklärung der elektrischen Leitung in Metallen zu schaffen.

2. Versuchsanordnung.

Die Abb. 1 gibt einen schematischen Querschnitt durch unsere Versuchsanordnung. P sind die Polschuhe unseres Kohlschen Magneten, die unter 110° zugespitzt waren und eine Stirnfläche von 20×60 mm besaßen; die hinreichende Gleichförmigkeit des magnetischen Feldes bei dem benutzten Polschuhabstand von 10 mm ergab sich durch Ausmessung des Feldes. Die vom Magnetischen Laboratorium[2]) der Reichsanstalt geeichte Anordnung bestand aus einer kleinen Probespule, die an einen Flußmesser von Hartmann & Braun angeschlossen war, wodurch die Feldstärkemessung trotz einer ausreichenden relativen Meßgenauigkeit von einigen Promille sehr einfach wurde.

Der zu messende Metalleinkristall A befand sich im Ansatzrohr B des Vakuummantelgefäßes C; der lichten Weite von 6 mm entsprach ein äußerer Durchmesser von 9 mm, der den erwähnten engen Abstand der Polschuhe erlaubte.

Das Vakuummantelgefäß war in Kupferfolie eingehüllt, die sich dem Deckel D des Gefäßes nach Fettung vakuumdicht anpaßte. Man erkennt am Deckel ferner die Schwimmeranordnung E, die den Stand des flüssigen Wasserstoffes anzeigt, die vakuumdichte Ausführung F der Strom- und Potentialdrähte sowie den Stutzen G, der bei den Messungen am Tripelpunkt des Wasserstoffes über ein Reduzierventil an eine große Pumpe angeschlossen werden konnte.

Das beträchtliche Drehmoment, das die aus dem Kristall und der Stromrückführung bestehende Stromschleife in so starken Magnetfeldern bei einigen Ampere Meßstromstärke erfährt, ließ bei den Vorversuchen den Kristall den Magnetdrehungen mehr oder weniger folgen; obwohl wir den Kristall durch einige Tropfen Alkohol im Glasgefäß festfrieren konnten, wählten wir doch zur Vermeidung mechanischer Beanspruchungen eine kräftefreie, weil rotationssymmetrische Montierung, die Abb. 1a erläutert. Der Meßstrom tritt danach durch

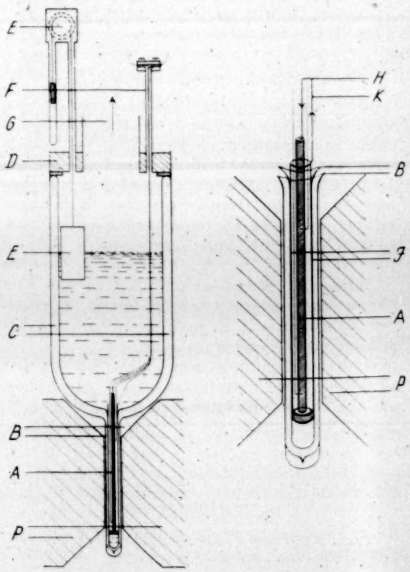

Fig. 1 und 1a. Versuchsanordnung zur Messung des elektrischen Widerstandes von Metalleinkristallen im transversalen Magnetfeld bei tiefen Temperaturen.

1) E. Justi und H. Scheffers, Physik. Zeitschrift **37**, 383, 1936.

2) Wir sind Herrn Dr. Kußmann dafür zu großem Dank verpflichtet.

einen 0,4 mm starken Kupferdraht H in das obere Ende des Goldkristalls A ein und verläßt ihn an seinem unteren Ende durch das aus 0,1 mm starker Kupferfolie hergestellte Röhrchen J, das den Kristall koaxial umgibt; J ist an seinem oberen Ende außerhalb des magnetischen Kraftfeldes an die Rückleitung K angelötet. Die Potentialdrähte aus 0,1 mm dickem zweifach mit Seide umhülltem Kupferdraht greifen eine Strecke des Widerstandes ab, die sich vollständig im homogenen Feld befindet; A, J und K sind voneinander durch gerollte Cellophanfolien isoliert.

Die Kleinheit der zu messenden Widerstände erforderte eine sorgfältige Auswahl, Anpassung und Aufstellung des Spiegelgalvanometers; nach dem Vergleich zwischen Siemens-Super- und Zernicke-Galvanometer, den Theissing[1]) in der Reichsanstalt durchgeführt hat, entschieden wir uns für das erstere. Es hat sich dabei ergeben, daß das Siemens-Super-Galvanometer zwar nur etwa halb so empfindlich ist wie das von Zernicke, daß es aber durch seine vorzügliche Ruhelage namentlich über längere Meßreihen Vorteile bietet. Zur Vernichtung der horizontalen Erschütterung benutzten wir die Müllersche Aufstellung auf Stahlstäben mit Schlingertanks; die Vertikalerschütterungen wurden durch Gummipuffer beseitigt. Bei 5 m Skalenabstand besaß das Galvanometer im aperiodischen Grenzzustand eine Empfindlichkeit von $2 \cdot 10^{-8}$ V/mm; beispielsweise ergab unser Widerstand Au 13 (Tabelle I) bei einer Maximalbelastung von 6 Amp. einen Spannungsabfall von etwa $3 \cdot 10^{-6}$ V, entsprechend einem Galvanometerausschlag von 150 mm, der sich beim Anlegen des stärksten Magnetfeldes etwa verdoppelte. Einer Zunahme dieses Widerstandes um 2 Proz. entsprechen somit etwa 3 mm, die noch völlig sicher reproduzierbar waren; bei dem geringeren Widerstand Au 14 war die Meßgenauigkeit entsprechend geringer, bei Au 5 dagegen erheblich größer.

3. Versuchsergebnisse.

Wie in der früheren Arbeit[2]) waren die Einkristalle Stäbe, die in der Längsrichtung vom Strom durchflossen wurden, wobei das Magnetfeld stets senkrecht zum Strom gerichtet war. Das Magnetfeld hatte wieder eine maximale Feldstärke von 21,7 kGauß, die Kristalle eine Temperatur von 20,38° abs. Während aber der früher benutzte Goldeinkristall Au 5 die Eigenschaft hatte, daß keine der ausgezeichneten Kristallachsen mit der Längsrichtung zusammenfiel, bestand bei den jetzt untersuchten Goldeinkristallen (Au 13 und Au 14) dieser Nachteil nicht. Vielmehr fällt die Längsrichtung von Au 13 nahe mit der [100]-Richtung (Kubuskante), die von Au 14 weniger genau mit der [111]-Richtung, d. h. der Raumdiagonale des Kubus, zusammen (vgl. Tabelle I). Abb. 2 und 3 zeigen die relative

Tabelle I.

Bezeichnung	Au 5	Au 13	Au 14
Winkel zwischen Kubuskanten und Stabachse	38°,64°,63°	3°,87°,88°	49°,49°,67°
Stablänge zwischen den Potentialdrähten, in cm	5,0	5,4	5,0
Mittlerer Durchmesser, in cm	0,04	$0{,}32_5$	$0{,}37_5$
Widerstand bei 273,16° abs. R_0	$6{,}52 \cdot 10^{-3}$	$1{,}38 \cdot 10^{-4}$	$0{,}945 \cdot 10^{-4}$
R bei 20,38° abs.	$4{,}76 \cdot 10^{-5}$	$5{,}20 \cdot 10^{-7}$	$2{,}54 \cdot 10^{-7}$
R/R_0	$7{,}30 \cdot 10^{-3}$	$3{,}77 \cdot 10^{-3}$	$2{,}69 \cdot 10^{-3}$

Widerstandsvermehrung R_H/R bei diesen Kristallen in Abhängigkeit vom Azimut des Magnetfeldes. Der Abstand je zweier Meßpunkte entspricht einer Drehung des Magneten um 5°; eine solche Dichte der Meßpunkte erscheint im allgemeinen als völlig ausreichend, nachdem besondere Versuche mit Drehungen des Magneten um jeweils nur $^1/_2$° gezeigt hatten, daß die Minima nicht spitzer und tiefer sind, als es unsere Figuren zum Ausdruck bringen.

Wie der Vergleich unserer neuen Kurven (Abb. 2 und 3) mit den früher gegebenen zeigt, sind erwartungsgemäß die Erscheinungen in den jetzt benutzten Kristallen mit ausgezeichneten Achsenorientierungen einfacher und übersichtlicher. Aus Symmetriebetrachtungen konnte man zwar schließen, daß die Symmetrie der Kurven für den [100]-Kristall (Au 13) $n \times 4$fach ($n = 1, 2, 3 \ldots$), für den [111]-Kristall (Au 14) $N \times 3$fach ($N = 1, 2, 3 \ldots$) sein muß; wie groß aber n bzw. N ist, ließ sich in keiner Weise vorhersehen.

Unsere Messungen zeigen unverkennbar für den [100]-Kristall 8, für den [111]-Kristall 12 Maxima; danach wäre $n = 2$ und $N = 4$, vorausgesetzt, daß die Maxima genau symmetrisch sind. Ob das tatsächlich der Fall ist, kann man bei der erreichbaren Meßgenauigkeit schwer entscheiden. So hat es nach Abb. 2 vielleicht den Anschein, als ob die 4 von den Kubuskanten durchschnittenen Minima etwas enger seien als die 4 von den Oktaederkanten durchsetzten. In diesem Falle würde man statt von 8 Maximis besser von 4 Doppelmaximis sprechen; entsprechende Vorbehalte gelten für das Ergebnis, daß $N = 4$ ist.

1) Theissing, Physik. Zeitschr. **37**, 313, 1936.
2) E. Justi und H. Scheffers, l. c.

Die etwas längliche Form der Kurve in Abb. 3 hängt offenbar mit der unvollkommenen Übereinstimmung von Stäbchenachse und Raumdiagonale nach Tabelle I zusammen; ähnliches gilt entsprechend für die nicht vollkommene Symmetrie der Kurve in Abb. 2. Wir hatten nicht die Möglichkeit, die Winkel zwischen den Kristallachsen und dem Teilkreis des Magneten exakt mit Röntgenstrahlen zu bestimmen; wir mußten uns deshalb darauf beschränken, die in Abb. 2 angegebenen Achsenrichtungen nach dem Lichtreflex der angeätzten Oktaederflächen bestmöglich festzustellen.

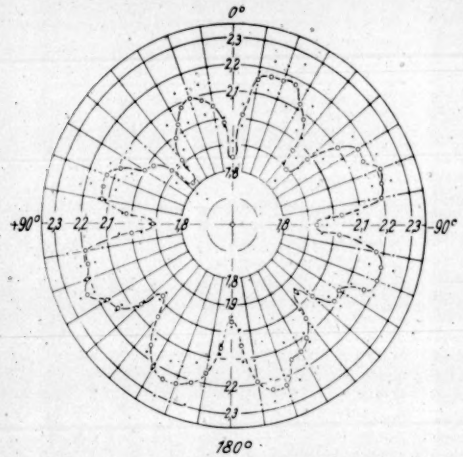

Fig. 2. Winkelabhängigkeit der Widerstandszunahme R_H/R bei 20,38° abs. und 21,7 kGauß bei *Au* 13; [100]-Achse ∥ Meßstrom. Kubuskanten des *Au*-Kristalls ungefähr parallel den beschrifteten Achsen).

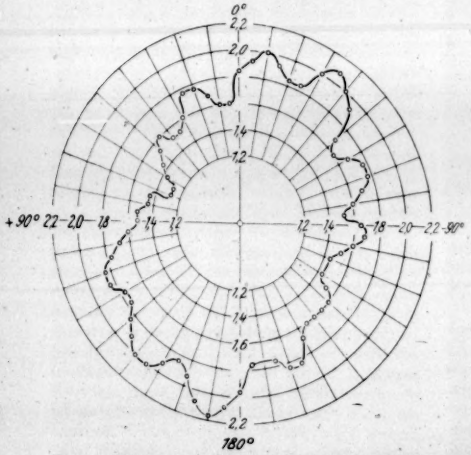

Fig. 3. Winkelabhängigkeit der Widerstandszunahme R_H/R bei 20,38° abs. und 21,7 kGauß bei *Au* 14; [111]-Achse ∥ Meßstrom.

Die unter § 2 erwähnten Schwierigkeiten, Widerstände von weniger als 10^{-7} Ohm auf wenige Prozent genau zu messen, ließen uns darauf verzichten, auch Messungen bei niedrigeren Feldstärken auszuführen und insbesondere an den Kristallen *Au* 13 und *Au* 14 die Abhängigkeit der Widerstandszunahme von der Feldstärke bei ausgezeichneten Kristallorientierungen festzustellen. Diese Messungen ergeben nur dann eine ausreichende Genauigkeit, wenn man Kristalle von höherem Widerstand und entsprechend geringerer Dicke verwendet, wie sie zur Zeit hergestellt werden. Allerdings wird eine untere Grenze von etwa 1 mm Dicke durch die leichte Deformierbarkeit der weichen Goldstäbchen gesetzt. An solchen Kristallen werden wir unsere Messungen auch nach tieferen Temperaturen ausdehnen; die Kristalle *Au* 13 und *Au* 14 ergaben infolge ihres verhältnismäßig großen Durchmessers und ihres sehr geringen Restwiderstandes noch keine befriedigenden Meßresultate unterhalb von 20° abs.

4. Kommutierungseffekt.

Wir haben bereits in unserer ersten Veröffentlichung über diesen Gegenstand auf eine merkwürdige Erscheinung hingewiesen, die sich bei dem Kommutieren des Meßstromes (und natürlich auch des Kompensationsstromes) zeigt, wie es in der Dieselhorstschen Kompensationsanordnung zum Herausmitteln der störenden Thermokräfte geschieht. Die Erscheinung besteht darin, daß sich bei der Widerstandsmessung im Magnetfeld beim Kristall *Au* 5 beim Kommutieren verschiedene Einstellungen des Kompensators ergeben, auch wenn bei $H = 0$ keine merkliche Thermokraft vorhanden ist. Diese Beobachtung läßt sich nicht als eine vom Magnetfeld abhängige Thermokraft beschreiben, denn weitere Beobachtungen zeigten, daß der Unterschied zwischen den Kompensatorstellungen verschwindet, wenn man den Meßstrom verschwinden läßt. Daraus folgerten wir, daß es sich nicht

um einen Spannungs-, sondern um einen Widerstandsunterschied handelt. Um diese Erklärung zu prüfen, haben wir an *Au* 5 Messungen bei verschiedenen Meßstromstärken unter Kommutieren des Meßstromes und Umpolen des Magneten vorgenommen, von denen wir in der folgenden Tabelle II Beispiele wiedergeben. Die links wiedergegebene Meßreihe bezieht sich auf 2, die rechts auf 4 Amp. Meßstromstärke; die Spalten A und B bedeuten die beiden Kommutatorstellungen. Die Zeilen I und II beziehen sich auf die beiden verschiedenen Polungsmöglichkeiten des Elektromagneten, während o die Messungen bei ausgeschaltetem Feld angibt. Die Zahlen bedeuten die im Meßprotokoll notierten Kurbelstellungen des Kompensators.

Tabelle II.

A	B	A	B
01491	01583 II	03228	03060 II
01564	01490 I	03057	03227 I
01490	01575 II	03230	03041 II
		03060	03228 I
00850	00865 o	01651	01656 o

Mittel aus A I, B II: 01574 ± 10 — Mittel aus A I, B II: 03052 ± 11
Mittel aus A II, B I: 01490 ± 1 — Mittel aus A II, B I: 03228 ± 2
Differenz der Mittelwerte: 00084 ± 11 — Differenz der Mittelwerte: 00176 ± 13

Man ersieht aus diesen Zahlen dreierlei:

1. Innerhalb der Fehlergrenzen tritt bei $H = o$ keine Thermokraft auf.
2. Bei den hier vorhandenen Magnetfeldern $H = 21{,}7$ kGauß ändert sich die Kompensatorstellung bei der Kommutierung um etwa 5 Proz.
3. Dieser Unterschied ändert sein Vorzeichen, wenn man das Magnetfeld um 180° dreht.

Die Kompensatorstellung bleibt infolgedessen innerhalb der Fehlergrenzen ungeändert, wenn man gleichzeitig den Meßstrom und den Magnetisierungsstrom wendet.

Wir überzeugten uns ferner davon, daß ein Drehen des Magneten um 180° und ein Umpolen des Magnetstromes dieselbe Wirkung hatten, was wegen der möglichen Remanenz des Eisenkernes nicht selbstverständlich ist. Aus der Tabelle II folgt schließlich, daß der Kommutierungseffekt innerhalb der erreichbaren Meßgenauigkeit der Meßstromstärke proportional ist; eine Ausdehnung dieser Versuche erwies sich als zwecklos, da bei noch kleinerer Meßstromstärke die Empfindlichkeit zu gering wird und da umgekehrt eine Steigerung der Strombelastung zu unliebsamen Störungen durch die Stromwärme führt.

Dagegen gewährt die Abb. 4 weiteren Aufschluß über diesen Kommutierungseffekt, indem sie für *Au* 5 zwei Kurven für die Widerstandszunahme im Magnetfeld in Abhängigkeit vom Verdrehungswinkel des Magneten zeigt, die bei verschiedenen Kommutatorstellungen (A und B) gewonnen sind. Aus ihr geht hervor, daß der Kommutierungseffekt sein Vorzeichen ändert, wenn man von einem Buckel der Kurve zum nächsten übergeht.

Diese Versuchsergebnisse fassen wir dahin zusammen, daß die Zunahme des elektrischen Widerstandes eines Einkristalles im transversalen Magnetfeld bei tiefen Temperaturen einen Anteil besitzen kann, der vom Richtungsunterschied des vektoriellen Produktes [magnetische Feldstärke, Meßstrom] und der Kristallachsen abhängt.

Dieser Sachverhalt läßt sich auch so aussprechen, daß ein Wechselstrom unter diesen Umständen teilweise gleichgerichtet werden würde. Offenbar liegt damit eine Verletzung des tensoriell erweiterten Ohmschen Gesetzes vor.

Bei den Kristallen *Au* 13 und *Au* 14, für die die Drahtachse mit ausgezeichneten Kristallachsen zusammenfällt, ließ sich ein solcher Kommutierungseffekt aus unseren Messungen

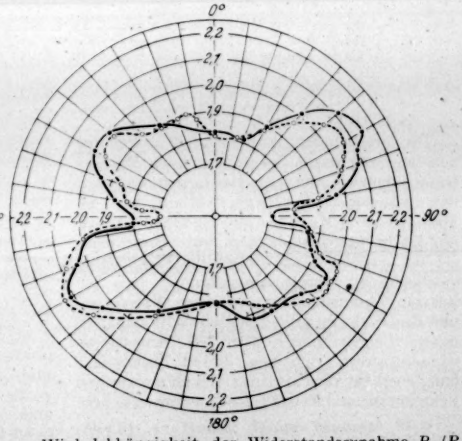

Fig. 4. Winkelabhängigkeit der Widerstandszunahme R_H/R von *Au* 5 bei 20,38° abs. und 21,7 kGauß in den beiden Kommutatorstellungen des Meßstromes.

nicht erkennen; soweit bei $H = 0$ eine Thermokraft auftrat, besaß sie auch bei der höchsten Feldstärke innerhalb der Meßgenauigkeit dieselbe Größe und Richtung. Dies zeigt die Abb. 2, in der die ausgezogene Kurve der Mittelwerte von den Meßpunkten umgeben ist, die mit den beiden Kommutatorstellungen aufgenommen sind; wenn hier anders als bei *Au* 5 eine Thermokraft merklich in Erscheinung tritt, so beruht dies nicht auf einem höheren absoluten Betrag ihrer EMK., sondern darauf, daß der zu messende Spannungsabfall in den dickeren und reineren Kristallen *Au* 13 und *Au* 14 um zwei Größenordnungen gesunken und damit selbst dieser kleinen Thermokraft vergleichbar geworden ist.

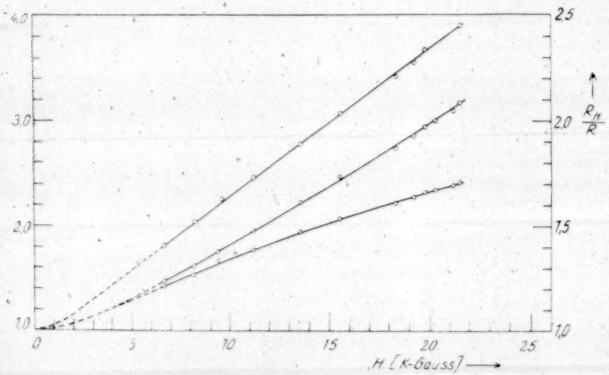

Fig. 5. Abhängigkeit der Widerstandszunahme R_H/R bei 20,38° abs. (mittlere und untere Kurve) bzw. 14,0° abs. (obere Kurve) von der Feldstärke. Links Teilung für 14,0° abs., rechts für 20,38° abs.

5. Abhängigkeit der Widerstandszunahme von der Feldstärke.

Die Beziehung zwischen Widerstandszunahme und Stärke des transversalen Magnetfeldes haben wir unter zweierlei Gesichtspunkten neu untersucht. Einerseits wollten wir die Messungen von Meißner und Scheffers[1]), die nur bis zu 13 kGauß reichen, auf höhere Feldstärken ausdehnen, um die von der Elektronengastheorie behauptete Abweichung[2]) von dem linearen Zusammenhang zwischen Widerstand und Feldstärke zu prüfen; andererseits ließen es unsere Beobachtungen über die Anisotropie wünschenswert erscheinen, diesen Zusammenhang auch bei verschiedenen Winkeln zwischen Feldrichtung und Kristallachsen zu untersuchen.

Wegen der in Anbetracht der kleineren Felder hier besonders notwendigen hohen Meßgenauigkeit geben wir derartige Messungen wiederum nur für *Au* 5 wieder; Abb. 5 zeigt für ein Azimut maximaler Widerstandszunahme (in Abb. 4 — 125°) und ein solches minimaler Widerstandszunahme (in Abb. 4 + 90°) das Verhältnis der Widerstände mit und ohne Magnetfeld bei 20,38° abs. Über diesen beiden Kurven ist als dritte noch eine solche für den Zusammenhang zwischen Widerstandszunahme und Feldstärke bei 14,0° abs. für ein Azimut mittlerer Widerstandszunahme aufgetragen. Man erkennt, daß die drei Kurven oberhalb des sehr kleinen quadratischen Anfangsgebietes ($H < 3$ kGauß) ungefähr linear ansteigen. Diese Proportionalität ist am besten für die oberste Kurve erfüllt, und gleiches gilt nach hier nicht wiedergegebenen Messungen für Winkel mittlerer Widerstandszunahme bei 20,38° abs. Dagegen steigt der Widerstand bei einem Azimut maximaler Widerstandszunahme etwas stärker, bei einem solchen minimaler Widerstandserhöhung etwas schwächer als proportional zu H an; von kleinen Schwankungen in der Feldstärkemessung suchten wir uns dadurch unabhängig zu machen, daß wir für alle drei Kurven gleiche Feldstärken nach dem Magnetstrom einregelten, nachdem wir uns durch besondere Messungen von der geringen Remanenz (< 0,1 kGauß) überzeugt hatten. Beobachtungen bei noch höheren Feldstärken und tieferen Temperaturen haben wir auch hier bis zur Fertigstellung dünnerer Kristalle mit höherem Widerstand zurückgestellt.

6. Vergleich der Untersuchungen an *Au* mit solchen an *Al*, *Cu*, *Ag*.

Der Umstand, daß Metalle wie *Au*, *Ag*, *Cu* und *Al* zwar dieselbe Kristallstruktur und nahezu dieselbe Gitterkonstante besitzen, daß sie sich aber in ihrer Suszeptibilität untereinander erheblich unterscheiden, läßt die Möglichkeit offen, daß die beim Gold beobachteten Erscheinungen bei anderen regulären Metallen

1) W. Meißner und H. Scheffers, Physik. Zeitschr. **30**, 827, 1929.

2) Vgl. z. B. R. Peierls, Ann. d. Phys. **10**, 97, 1931.

quantitativ ganz verschieden ausfallen[1]). Zu orientierenden Versuchen hierüber standen uns Einkristalle nur technischer Reinheit von *Al*, *Cu* und *Ag* zur Verfügung, die wir in derselben Anordnung wie in Abb. 1 bei 20,38° abs. und 21,7 kGauß untersuchten. Keiner dieser Kristalle zeigte so ausgesprochene Anisotropien wie das Gold; beim *Al* war die Abhängigkeit des Widerstandes von der Drehung des transversalen Magnetfeldes noch deutlich bemerkbar, während sie beim *Cu* und *Ag* schon innerhalb der Fehlergrenzen lag. In der Tabelle III sind die beobachteten Widerstandsverhältnisse und Erhöhungen zusammen mit denen für die Goldkristalle *Au* 5, *Au* 13 und *Au* 14 angegeben; für R_H und ΔR_H mußten dabei wegen der Anisotropie Mittelwerte eingesetzt werden. Man ersieht aus dieser Zusammenstellung, daß sowohl die Widerstandszunahmen bezogen auf $R_{273°}$ als auch diejenigen je Raumeinheit $\Delta\varrho_{20°}$ bei allen untersuchten Proben trotz der sehr verschiedenen Reinheit größenordnungsmäßig gleich sind. Wohl aber hat die verschiedene Reinheit großen Einfluß auf die Werte der auf den Widerstand bei 20° abs. bezogenen Widerstandszunahmen ($\Delta R_H/R_{20°}$) in dem Sinne, daß diese Werte mit wachsender Reinheit stark zunehmen. Denn die unreinste Probe war *Al*, danach folgen im Sinne wachsender Reinheit *Cu*, *Ag* und schließlich *Au* (Verunreinigung $< 10^{-3}$ Proz.), auch wenn man die Werte von R_{20}/R_{273} als ein Maß für die Reinheit nimmt.

In der Spalte für *Au* 5 sind auch (eingeklammert) die Messungen bei 14,0° abs. eingetragen, die in Übereinstimmung mit der von Meißner und Scheffers[2]) geäußerten Ansicht die Unabhängigkeit der auf R_{273} bezogenen Widerstandszunahme von der Temperatur zeigen. Orientierende Messungen an *Au* 13 bei 78° abs. bestätigen uns, daß man sich hier bei 21,7 kGauß noch im quadratischen Gebiet der Widerstandszunahme befindet, und daß hier keine merklichen Anisotropien auftreten[3]).

Um den Zusammenhang zwischen Reinheit, Temperatur und Anisotropie darzustellen, haben wir noch in Tabelle III als Maß für die Anisotropie $\Delta\varrho_{max} - \Delta\varrho_{min}$ bei den betreffenden Temperaturen eingetragen; wir möchten aber aus der

Tabelle III.

Bezeichnung	*Au* 5	*Au* 13	*Au* 14	*Al*	*Cu*	*Ag*
R_{20}/R_{273}	$7{,}30 \cdot 10^{-3}$	$3{,}77 \cdot 10^{-3}$	$2{,}69 \cdot 10^{-3}$	$10{,}4 \cdot 10^{-2}$	$4{,}80 \cdot 10^{-2}$	$2{,}26 \cdot 10^{-2}$
$\overline{R_{20°}}$	$4{,}76 \cdot 10^{-5}$	$5{,}20 \cdot 10^{-7}$	$2{,}54 \cdot 10^{-7}$	$2{,}54 \cdot 10^{-5}$	$3{,}03 \cdot 10^{-6}$	$6{,}49 \cdot 10^{-7}$
$\overline{\Delta R_H/R_{20°}}$	0,9 (2,5)	1,0	0,7	0,03	0,05	0,25
$(\overline{\Delta R_H/R_{273}})$	$0{,}60 \cdot 10^{-2}$ $(0{,}65 \cdot 10^{-2})$	$0{,}38 \cdot 10^{-2}$	$0{,}19 \cdot 10^{-2}$	$0{,}31 \cdot 10^{-2}$	$0{,}24 \cdot 10^{-2}$	$0{,}56 \cdot 10^{-2}$
$\Delta\varrho_{20°}$	$11 \cdot 10^{-9}$ $(11 \cdot 10^{-9})$	$7{,}7 \cdot 10^{-9}$	$4{,}0 \cdot 10^{-9}$	$9{,}5 \cdot 10^{-9}$	$3{,}5 \cdot 10^{-9}$	$2{,}2 \cdot 10^{-9}$
$\Delta\varrho_{max} - \Delta\varrho_{min}$	$4{,}8 \cdot 10^{-9}$ $(9{,}6 \cdot 10^{-9})$	$3{,}2 \cdot 10^{-9}$	$5{,}0 \cdot 10^{-9}$	$9{,}7 \cdot 10^{-10}$	—	—

Tabelle III deshalb keine weitergehenden Schlüsse ziehen, weil man vier unabhängige Veränderliche, nämlich Temperatur, Reinheit, Kristallrichtung und Art des Stoffes hat, und weil man erst durch sehr umfangreiche Untersuchungen den Einfluß der verschiedenen Faktoren wird bestimmen können.

Zum Schluß möchten wir nicht verfehlen, Herrn Dr. Goens für die Hergabe von Einkristallen und manche anregende Erörterung zu danken; ebenso danken wir unseren Technikern, den Herren P. Helmbrecht und F. Langer, für ihre Hilfe bei den Messungen. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat unsere Messungen in dankenswerter Weise durch Bewilligung eines Flußmessers zur Feldstärkenmessung gefördert.

Charlottenburg, 20. Mai 1936.

(Eingegangen 5. Juni 1936.)

1) Stierstadt (Zeitschr. f. Phys. **67**, 725, 1931) u. a. haben an Eiseneinkristallen Anisotropien gefunden. Doch liegen bei ferromagnetischen Substanzen natürlich andere Verhältnisse vor, wie es z. B. auch in der Widerstandsabnahme, statt -zunahme, zum Ausdruck kommt, so daß ein Vergleich mit unseren Ergebnissen nicht möglich ist.

2) W. Meißner und H. Scheffers, l. c.

3) Nach Rechnungen von M. Kohler, Ann. d. Phys. **20**, 891, 1934, sind dort Anisotropien theoretisch möglich.

Zur Frage der molekularen Schwarmbildung in binären Flüssigkeitsgemischen.

Von V. S. Vrkljan und M. Katalinić.

Als Ursache der anomalen Depolarisation, welche R. S. Krishnan[1]) in binären Flüssigkeitsgemischen bei kritischer Lösungstemperatur des Gemisches und in einem ziemlich breiten Temperaturbereich oberhalb derselben[2]) beobachtete, nimmt der genannte Verfasser ellipsoidale Form der in diesem Temperaturbereich zur Bildung kommenden riesigen molekularen Schwärme an. Die ellipsoidale Form versteht er allerdings im allgemeinsten Sinne, was auch daraus erhellt, daß er seine Methode unmittelbar zur Klärung der Frage über hypothetische riesige Fadenkettenmoleküle, die nach Plotnikow in gewöhnlichen homogenen Flüssigkeiten bei Zimmertemperatur bestehen sollten, angewendet hat[3])[4]). R. Gans hat in seiner unlängst publizierten Theorie dieser Erscheinung[5]) außer der Form und Größe der Schwärme auch die optische Anisotropie derselben in den Vordergrund gestellt.

Weder über die Form noch über die chemische Zusammensetzung der Krishnanschen Molekularschwärme liegen bisher Anhaltspunkte vor. Es kann als plausibel angesehen werden, daß in ihrem Bau Moleküle beider Komponenten beteiligt sind. Diesbezüglich kann das neuere Ergebnis Krishnans, daß die anomale Depolarisation nur in einem ziemlich engen Bereich der Mischungsverhältnisse beider Komponenten oberhalb und unterhalb eines kritischen Mischungsverhältnisses auftritt, als kennzeichnend angesehen werden; dabei nimmt der Betrag der anomalen Depolarisation (Δ_h) mit zunehmender Entfernung des Gemisches von dem kritischen Verhältnis ziemlich rasch ab[6]). Die Frage bleibt aber offen, ob die Molekularschwärme als Makromoleküle, etwa vom Typus $(A_m B_n)_p$, wo A und B Grundmoleküle beider Komponenten bedeuten, anzusehen sind, oder ob sie Mizellen, d. h. Agglomeraten von Makromolekülen näher kommen. Selbst Makromolekülen gewisser hochmolekularer polymerer Stoffe wird mitunter ein dreidimensionaler Gitterbau zugeschrieben[1]). Andererseits darf, wie bekannt, die Mehrzahl derartiger dreidimensionaler Gebilde vom Gesichtspunkt der Lichtzerstreuung aus mehr oder weniger als Ellipsoid behandelt werden.

Übrigens lassen sich aus der Theorie von Gans gewisse allgemeine Bedingungen zum Auftreten des Krishnan-Effektes der anomalen Depolarisation auch für den Fall dreidimensionaler Molekularschwärme ableiten, ohne ausdrückliche nähere Annahmen über ihre Form zu machen. Im Falle rotationsellipsoidaler oder stäbchenförmiger Schwärme lassen sich solche Bedingungen näher präzisieren und der geometrischen Form zuordnen. — Naturgemäß soll auch hier die von Gans hervorgehobene Beschränkung auf nicht zu große Schwärme erhalten bleiben[2]).

A. Wir gehen von den Gansschen Gleichungen (11) aus, welche die quadratischen Mittelwerte der Komponenten $\overline{f_x^2}$, $\overline{f_z^2}$ der elektrischen Feldstärke des Streulichts angeben. Daraus erhält man für den Depolarisationsgrad $\Delta_h = \overline{f_x^2}/\overline{f_z^2}$ folgenden Ausdruck[3])[4]):

$$\Delta_h = 1 - \frac{2k^2}{7V}\left(\Theta_1 + \Theta_2 + \Theta_3 - 3\frac{P}{\Gamma}\right). \qquad (1)$$

1) H. Dostal u. H. Mark, Trans. Faraday Soc. **32**/1, 54, 1936, Nr. 177, S. 55. — R. Houwink, ibid. 122—131, S. 125; ibid. 131—143, S. 132. — Nach J. R. Katz u. P. J. P. Samwell, Naturwiss. **16**, 592, 1928 soll dagegen bei der Polymerisation die Aneinanderlagerung der Grundmoleküle nur in zwei, oft wahrscheinlich nur in einer Dimension möglich sein.

2) R. Gans, l. c. **37**, 19, 1936, S. 21.

3) Diese Definition des Depolarisationsgrades Δ_h entspricht der ursprünglichen Definition des Depolarisationsgrades ϱ_h, wie sie Krishnan in seiner allerersten Mitteilung über diese Erscheinung (l. c. Fußn. 3) gegeben hat. Nachher haben D. S. Subbaramaiya (Proc. Ind. Acad. [A] **1**, 709, 1935) und R. S. Krishnan (ibid. **1**, 717, 1935) in zwei Arbeiten über die Depolarisation der Tyndall-Streuung in kolloiden Lösungen und Suspensionen als Maß für den Depolarisationsgrad die dazu reziproke Größe unter derselben Bezeichnung ϱ_h eingeführt. In beiden darauffolgenden Arbeiten über den Krishnan-Effekt hat dann R. S. Krishnan (l. c. **1**, 915, 1935 und l. c. 2, 221, 1935) diese neue Definition unter derselben Bezeichnung ϱ_h beibehalten, ohne auf den Unterschied gegen die ursprüngliche Definition ausdrücklich hinzuweisen. Nur wird die anomale Depolarisation kurzweg als $\varrho_h < 1$ angeführt und so in den Tabellen der Meßergebnisse wiedergegeben. — Herrn Gans ist jene Definitionsänderung bei Krishnan versehentlich entgangen. Da der bisher beobachtete Krishnan-Effekt darin besteht, daß die horizontale Komponente des Streulichts $\overline{f_x^2}$ größer als die vertikale Komponente $\overline{f_z^2}$ wird, so hat es bei Gans und ebenso in unserer Arbeit für den Krishnan-Effekt $\Delta_h > 1$ zu heißen. Bei Gans werden dadurch bloß das besondere Beispiel

1) R. S. Krishnan, Proc. Ind. Acad. (A) **1**, 211, 1934; **1**, 915, 1935; **2**, 221, 1935.

2) In Systemen Wasser-Triäthylamin: unterhalb der unteren kritischen Lösungstemperatur. Vgl. R. S. Krishnan, l. c. **1**, 915, 1935, Tabellen I und IX.

3) R. S. Krishnan, l. c. **1**, 211, 1934.

4) Vgl. besonders: J. Piotnikow u. S. Nishigishi, Physik. Zeitschr. **32**, 434, 1931. — J. Plotnikow, Strahlenther. **49**, 339, 1934.

5) R. Gans, Physik. Zeitschr. **37**, 19, 1936.

6) R. S. Krishnan, l. c. **2**, 221, 1935.

Die Abkürzungen haben hier dieselben Bedeutungen wie bei Gans, und zwar:

$$\Gamma = (g_2 - g_3)^2 + (g_3 - g_1)^2 + (g_1 - g_2)^2,$$

$$P = (g_2 - g_3)^2 \Theta_1 + (g_3 - g_1)^2 \Theta_2 + (g_1 - g_2)^2 \Theta_3.$$

V ist das Volumen und Θ_1, Θ_2, Θ_3 sind die geometrischen planaren Hauptträgheitsmomente eines Schwarmgebietes. Außerdem sind $g_1 = V \cdot \Delta\varepsilon_1$, $g_2 = V \cdot \Delta\varepsilon_2$, $g_3 = V \cdot \Delta\varepsilon_3$ und $k = 2\pi/\lambda'$, wo λ' die Lichtwellenlänge im Flüssigkeitsgemisch bedeutet.

Für den auch von Gans behandelten Fall der Kugelsymmetrie $\Theta_1 = \Theta_2 = \Theta_3 = \Theta$ ist $P = \Gamma\Theta$ und die Gleichung (1) liefert unmittelbar $\Delta_h = 1$. D. h.: das von einem derartigen Schwarm ausgehende Streulicht ist unpolarisiert, und zwar ganz unabhängig davon, ob der Schwarm optisch isotrop oder anisotrop ist[1]). Mit Rücksicht darauf, daß es sich dabei um planare Trägheitsmomente handelt, ist diese Folgerung auch für einige besondere Fälle erheblicher Abweichung der Schwärme von der Kugelform gültig; sie gilt z. B. auch für einen Würfel oder auch für einen Zylinder, dessen Höhe (h) mit dem Halbmesser ϱ der Grundfläche durch die Formel $h = \varrho\sqrt{3}$ verbunden ist.

Die Gleichung (1) läßt sich leicht in die Form

$$\Delta_h = 1 - \frac{2k^2}{7V}\left[1 - 3\frac{(g_2 - g_3)^2}{\Gamma}\right]\Theta_1 + \left[1 - 3\frac{(g_3 - g_1)^2}{\Gamma}\right]\Theta_2 + \left[1 - 3\frac{(g_1 - g_2)^2}{\Gamma}\right]\Theta_3 \quad (2)$$

bringen. Setzt man hier

$$\Theta_1 = \Theta_3 + p, \qquad \Theta_2 = \Theta_3 + q, \quad (3)$$

so geht die Gleichung (2) in folgende Form über:

$$\Delta_h = 1 - \frac{2k^2}{7V}\left[1 - 3\frac{(g_2 - g_3)^2}{\Gamma}\right](\Theta_1 - \Theta_3) + \left[1 - 3\frac{(g_3 - g_1)^2}{\Gamma}\right](\Theta_2 - \Theta_3). \quad (4)$$

Aus dieser Gleichung lassen sich einige allgemeine Aussagen über den Krishnan-Effekt machen.

I. Ist ein Schwarm in der Weise gebaut, daß z. B. $g_1 = g_2$, während $g_3 \neq g_1 = g_2$ ist, so ergibt die Gleichung (4):

$$\Delta_h = 1 + \frac{k^2}{7V}(\Theta_1 + \Theta_2 - 2\Theta_3), \quad (5)$$

d. h. für einen derartigen Schwarm ergibt sich $\Delta_h > 1$, wenn gleichzeitig

$$\frac{\Theta_1 + \Theta_2}{2} > \Theta_3$$

ist. Durch zyklische Vertauschung ergeben sich die den Kombinationen $g_1 \neq g_2 = g_3$ und $g_2 \neq g_3 = g_1$ entsprechenden Formeln.

II. 1. Denken wir uns die Indizes der Größen Θ und g der Reihe nach mit den Koordinatenachsen ξ, η, ζ fest verknüpft. Setzen wir in der Gleichung (4)

$$1 - 3\frac{(g_2 - g_3)^2}{\Gamma} = M, \qquad 1 - 3\frac{(g_3 - g_1)^2}{\Gamma} = N.$$

Damit die Gleichung $\Delta_h > 1$ ergibt, muß der Ausdruck in der Hauptklammer negativ sein. Dafür bestehen hauptsächlich folgende Möglichkeiten.

a) Es sei $\Theta_1 - \Theta_3 > 0$, $\Theta_2 - \Theta_3 > 0$, d. h. $\Theta_1, \Theta_2 > \Theta_3$ und gleichzeitig $M < 0$, $N < 0$.

Aus den beiden letzteren Ungleichungen ergibt sich das Ungleichungssystem

$$\left.\begin{aligned}(g_3 - g_1)^2 + (g_1 - g_2)^2 &< 2(g_2 - g_3)^2 \\ (g_2 - g_3)^2 + (g_1 - g_2)^2 &< 2(g_3 - g_1)^2.\end{aligned}\right| \quad (6)$$

α) Eine Schar von Lösungen dieses Systems[2]) entspricht der Beziehung

$$g_3 \gg g_1, g_2. \quad (7\alpha)$$

β) Eine andere Schar entspricht der Beziehung

$$g_3 \neq g_2 = g_1, \quad (7\beta)$$

($g_1 = g_2$ klein, g_3 groß) seines speziellen Falles a) und die Interpretation der Lösung des besonderen Beispiels ($g_1 = g_2$) zu seinem speziellen Fall c) beeinflußt.

4) Krishnan hat unlängst (Proc. Ind. Acad. [A] 3, 126, 1936) die anomale Depolarisation $\Delta_h > 1$ auch bei zwei homogenen Flüssigkeiten (Ameisen- und Essigsäure) im Temperaturbereich von rund 20 bis 90° C beobachtet, was Gans auch vorausgesehen hat. Unsere Beschränkung auf $\Delta_h > 1$ entspricht dem bisher Beobachteten. Ob es auch Substanzen gibt, bei welchen ein negativer Krishnan-Effekt ($\Delta_h < 1$) auftritt, wie ein solcher nach der Gansschen Theorie zu erwarten wäre, werden weitere Untersuchungen zeigen.

1) Krishnan folgert aus der Rayleighschen und aus der Mieschen Theorie für das unter den gleichen Versuchsbedingungen von einem isotropen Kügelchen endlicher Größe ausgehende Streulicht vollständige Polarisation ($\varrho_h = \Delta_h = \infty$). Vgl. R. S. Krishnan, l. c. **1**, 211, 1934, S. 212, Tabelle I.

2) Unter einer „Lösung" einer Ungleichung bzw. eines Ungleichungssystems verstehen wir hier eine Gruppe von speziellen Werten g_1, g_2, g_3, welche der Ungleichung bzw. dem Ungleichungssystem genügen.

wo auch die speziellere Beziehung

$$g_2 \doteq g_1 \gg g_3$$

eingeht. Die durch (7β) gekennzeichnete Schar ist offenbar mit dem im Abschnitt I eben behandelten Fall auch hinsichtlich der Beziehung zwischen den Θ-Werten identisch. Ihr Depolarisationsgrad wird also durch die Gleichung (5) gegeben[1]).

b) Die zweite Möglichkeit ist $\Theta_1 > \Theta_3 > \Theta_2$ und gleichzeitig $M < 0$, $N > 0$. Die letzteren Ungleichungen führen zum Ungleichungssystem

$$\left.\begin{aligned}(g_3-g_1)^2+(g_1-g_2)^2 &< 2\,(g_2-g_3)^2\\ (g_2-g_3)^2+(g_1-g_2)^2 &> 2\,(g_3-g_1)^2\end{aligned}\right| \quad (8)$$

welches

α) für: $\quad g_2 \gg g_1, g_3 \quad (9\alpha)$

β) für: $\quad g_2 \doteq g_1 = g_3 \quad (9\beta)$

erfüllt ist.

c) Eine weitere Möglichkeit ist durch die Beziehungen $\Theta_1 < \Theta_3 < \Theta_2$ und gleichzeitig $M > 0$, $N < 0$ bedingt. Dem aus den letzteren Ungleichungen resultierenden Ungleichungssystem

$$\left.\begin{aligned}(g_3-g_1)^2+(g_1-g_2)^2 &> 2\,(g_2-g_3)^2\\ (g_2-g_3)^2+(g_1-g_2)^2 &< 2\,(g_3-g_1)^2\end{aligned}\right| \quad (10)$$

wird

α) für: $\quad g_1 \gg g_2, g_3. \quad (11\alpha)$

β) für: $\quad g_1 \doteq g_3 = g_2. \quad (11\beta)$

Genüge geleistet.

d) Weitere Möglichkeit: $\Theta_3 > \Theta_1$, Θ_2 und gleichzeitig $M > 0$, $N > 0$ führt zum Ungleichungssystem

$$\left.\begin{aligned}(g_3-g_1)^2+(g_1-g_2)^2 &> 2\,(g_2-g_3)^2\\ (g_2-g_3)^2+(g_1-g_2)^2 &> 2\,(g_3-g_1)^2.\end{aligned}\right| \quad (12)$$

Das System ist z. B. für

$$g_3 = \frac{g_1+g_2}{2} \quad (13)$$

erfüllt. Für diesen speziellen Fall geht die Gleichung (4) in die spezielle Form

$$\Delta_h = 1 + \frac{k}{7V}\,(2\,\Theta_3 - \Theta_1 - \Theta_2) \quad (13')$$

über, woraus sich $\Delta_h > 1$ für $\Theta_3 > \dfrac{\Theta_1+\Theta_2}{2}$ ergibt.

2. Zyklische Vertauschungen der Indizes der Θ- und g-Werte in den Ungleichungssystemen und Scharen von Lösungen ergeben naturgemäß nichts Neues. Doch geben sie Einblick in einen Zusammenhang zwischen den Möglichkeiten a, b, c. Z. B. liefert zyklische Vertauschung der Schar $1a, \alpha$ (Ungleichung 7α) die Zusammenstellung

$$\left.\begin{aligned}&\Theta_3,\ \Theta_1 > \Theta_2\\ &g_3,\ g_1 \ll g_2.\end{aligned}\right| \quad (14)$$

Die die Möglichkeit $1b$ kennzeichnende Ungleichung $\Theta_1 > \Theta_3 > \Theta_2$ ist ein spezieller Fall der Θ-Beziehung in (14), während die g-Beziehungen identisch sind. Daher geht die Möglichkeit $1b$, wenigstens bezüglich der Scharen α und β in die Möglichkeit, zu welcher die Zusammenstellung (14) gehört, als Spezialfall ein. Ebenso gehen die Scharen $1c$, α bzw. $1c$, β in die durch die nachfolgende Vertauschung der Indizes von (14) gebildete α-Schar bzw. in die entsprechende β-Schar ein.

Demnach stellt die Zusammenstellung (14) das allgemeinste Schema der Lösungenschar α dar. Dabei entspricht dem kleinsten Θ das größte g. Man ist daher zu folgender Aussage berechtigt:

Die Molekularschwärme der allgemeinsten Form ergeben den Krishnan-Effekt $\Delta_h > 1$, wenn in die Hauptachse des kleinsten planaren Hauptträgheitsmomentes die größte optische Anisotropie fällt. — Vgl. auch den Abschn. III, Fußn. 1.

Diese Eigenschaft der Schwärme ist für das Auftreten eines positiven Krishnan-Effektes nur eine hinreichende Bedingung. Daß sie nicht auch notwendig ist, sieht man aus dem Schema der Lösungenschar β (bzw. des Falls I) ein:

$$\left.\begin{aligned}&\Theta_1, \Theta_2 > \Theta_3\\ &g_1 = g_2 \doteq g_3\end{aligned}\right| \quad (15)$$

Der Achse des kleinsten Θ kann hier sowohl das größte als auch das kleinste g entsprechen.

Endlich weisen die spezielleren α-Scharen der mit b und c bezeichneten Möglichkeiten, wo die Einordnung der Θ-Werte der Größe nach näher gegeben ist, darauf hin, daß im Falle des Krishnan-Effektes $\Delta_h > 1$ mit der Hauptachse des größten Θ sowohl die kleinste als auch die mittlere optische Anisotropie zusammenfallen kann.

III. Der besondere Fall $\Theta_1 = \Theta_2$ ist mit Rücksicht auf die eingangs erwähnte Annahme Krishnans wichtig, da diese Beziehung für Rotationsellipsoide (oder auch für Zylinder) erfüllt ist. Die Gleichung (4) geht dann in

$$\Delta_h = 1 + \frac{2k^2}{7V}\left[1 - 3\,\frac{(g_1-g_2)^2}{\Gamma}\right](\Theta_1 - \Theta_3) \quad (16)$$

über[1]).

1) Auch die übrigen nachfolgenden Beziehungen β gehören zu den im Abschnitt I behandelten Kombinationen, sei es als allgemeine Fälle (Möglichkeiten a) oder wegen spezieller Beziehungen zwischen den Θ-Werten als speziellere Fälle (Möglichkeiten b und c).

1) Die Substitutionen $\Theta_1 = \Theta_3$ oder $\Theta_2 = \Theta_3$ in der Gleichung (4) ergeben Formeln mit negativem Vorzeichen des zweiten Gliedes der rechten Seite. Diese führen aber naturgemäß sowohl für ver-

Wir setzen $1-3\frac{(g_1-g_2)^2}{\Gamma}=L$. Aus der Gleichung (16) ist ersichtlich, daß zum Auftreten des Krishnan-Effektes $\Delta_h>1$ bloß zwei Möglichkeiten vorhanden sind:

1. $\Theta_1<\Theta_3$, $L<0$,

und

2. $\Theta_1>\Theta_3$, $L>0$.

1. Für $\Theta_1=\Theta_2<\Theta_3$, was einem verlängerten Rotationsellipsoid oder einem verlängerten zylindrischen Stab entspricht, folgt aus $L<0$ die Ungleichung

$$(g_2-g_3)^2+(g_3-g_1)^2<2(g_1-g_2)^2, \quad (17)$$

die erfüllt zu sein hat, was für $g_1\gg g_2$, g_3 oder auch für $g_2\gg g_1$, g_3 zutrifft.

Z. B. für g_1 groß, $g_2\doteq g_3$ klein (oder auch für g_2 groß, $g_1\doteq g_3$ klein) hat man

$$\Delta_h=1+\frac{k^2}{7V}(\Theta_3-\Theta_1). \quad (18)$$

Wenn speziell $\Theta_1=\Theta_2=0$, $\Theta_3=\frac{Vl^2}{12}$ gemacht wird, so hat man den von Gans als seinen speziellen Fall a) behandelten dünnen Faden und aus der Gleichung (16) ergibt sich unmittelbar die von Gans gegebene Lösung für diesen Fall.

Hat ein solcher Faden die der Gleichung (18) zugrunde liegenden Eigenschaften[1]), so liefert die letztere Gleichung für ihn

$$\Delta_h=1+\frac{k^2l^2}{84}. \quad (19)$$

2. Für $\Theta_1=\Theta_2>\Theta_3$, was für ein abgeplattetes Rotationsellipsoid oder für einen Zylinder, dessen Höhe klein gegen den Durchmesser ist, gilt, liefert die Bedingung $L>0$ folgende notwendig zu erfüllende Ungleichung:

$$(g_2-g_3)^2+(g_3-g_1)^2>2(g_1-g_2)^2, \quad (20)$$

aus welcher sich

$$g_3\gg g_1, g_2$$

ergibt. Gilt außer dieser Ungleichung z. B. noch besonders $g_1=g_2$, so erhält man für diesen Fall

$$\Delta_h=1+\frac{2k^2}{7V}(\Theta_1-\Theta_3). \quad (21)$$

längertes als auch für abgeplattetes Ellipsoid (Zylinder) zu gleichen Ergebnissen wie hier, was ohne weiteres auch aus dem symmetrischen Bau der Gleichung (1) hervorgeht. Es tritt in allen behandelten Kombinationen das charakteristische Merkmal auf, daß im Rotationsellipsoid $\Delta_h>1$ ist, wenn in die Hauptachse des einen der kleineren planaren Trägheitsmomente die größte optische Anisotropie fällt.

[1]) Wegen $\Delta_h>1$ fällt hier die von Gans gemachte spezielle Annahme ($g_1=g_2$ sehr klein, g_3 groß) fort. Im dafür berechneten Werte von Δ_h ist versehentlich 14 statt 42 geschrieben.

Diese Gleichung folgt auch unmittelbar aus der Gleichung (5).

Hierher gehört auch der von Gans behandelte Fall einer flachen, kreisförmigen Scheibe des Radius ϱ, deren Trägheitsmomente

$$\Theta_1=\Theta_2=\frac{V\varrho^2}{4},$$

$\Theta_3=0$ sind[1]). Man überzeugt sich leicht davon, daß die sich dafür aus der Gleichung (16) ergebende spezielle Gleichung

$$\Delta_h=1+\frac{k^2\varrho^2}{14}\left[1-3\frac{(g_1-g_2)^2}{\Gamma}\right] \quad (22)$$

mit der von Gans dafür gegebenen Lösung identisch ist.

Für $g_1=g_2$ ergibt sich daraus der von Gans gegebene Wert

$$\Delta_h\doteq 1+\frac{k^2\varrho^2}{14}. \quad (23)$$

In Ermangelung direkter Erfahrungen über optische Eigenschaften der Krishnanschen Schwärme, sofern unter ihnen auch faden- und kreisscheibenförmige Makromoleküle, deren Anisotropie den Voraussetzungen der Gleichung (19)[2]) bzw. der Gleichung (22) und der Ungleichung (20) entspräche, vorkommen sollten, kann man auch hier bloß auf Analogien aus den Anschauungen über Makromoleküle hochpolymerisierter organischer Stoffe aufbauen. Nach Betrachtungen J. H. De Boers sollen eben die fadenförmigen Makromoleküle von Polystyrol der Gleichung (19) oder genauer der Ungleichung (17) entsprechende Anisotropie aufweisen[3]). Als experimentelle Bestätigung zu dieser theoretischen Folgerung sieht De Boer die stark negative Strömungsdoppelbrechung verdünnter molekularkolloider Lösungen von Polystyrol nach Signer[4]) an, wobei, ebenfalls nach Signer, einzelne Fadenmoleküle zur Wirkung kommen sollen. Den Untersuchungen Signers zufolge hätte man dann ähnliche optische Anisotropie auch Fadenmolekülen noch einiger hochpolymerer Stoffe, welche ebenfalls negative Strömungsdoppelbrechung aufweisen, zuzuschreiben.

Was die kreisscheibenförmigen Schwärme betrifft, so dürften scheinbar dem Auftreten der

[1]) Der Fall einer nicht kreisförmigen flachen Scheibe, für welche die Bedingung $g_1=g_2$ erfüllt ist, gehört zu dem zuerst besprochenen Fall 1 [Formel (5)] als ein besonderes Beispiel ($\Theta_3=0$).

[2]) Oder allgemeiner: der Gansschen Lösung für einen dünnen Faden und der Ungleichung (17).

[3]) J. H. De Boer, Trans. Farad. Soc. **32**/1, 10, 1936, Nr. 177, S. 35.

[4]) R. Signer, Zeitschr. f. phys. Chem. (A) **150**, 257, 1930. — R. Signer, Trans. Farad. Soc. **32**/1, 296, 1936, Nr. 177. — R. Signer u. H. Groß, Zeitschr. f. phys. Chem. (A) **165**, 161, 1933. — Vgl. auch: P. Boeder, Zeitschr. f. Phys. **75**, 258, 1932.

der Gleichung (23) zugrunde liegenden bzw. der Ungleichung (20) entsprechenden Art der Anisotropie bei ihnen keine größeren Schwierigkeiten entgegenstehen. Wir möchten jedoch, mit Rücksicht auf die Versuche Krishnans, noch auf eine Einzelheit hinweisen. R. Katz hat eine Hypothese aufgestellt, wonach die Anordnung der Moleküle in dünnen monomolekularen Schichten auf der Wasseroberfläche ein Kriterium zur Beantwortung der Frage bilden sollte, wie die Grundmoleküle in einem polymerisierten Molekül zusammenhängen[1]). Es scheint uns zwar, daß bei einem derartigen Übergang aus einem Gebiet mit begrenzter Orientierungsfähigkeit in einen dreidimensionalen Raum große Vorsicht angezeigt ist. Andererseits dürfte aber auch eine Übertragung der Verhältnisse bei hochpolymeren Stoffen auf Krishnansche Schwärme, wie bereits gesagt, nicht über den Wert einer Analogie hinausgehen. Wenn wir doch dieses unsichere Gebiet betreten, so ist es deswegen, um auf den Umstand hinzuweisen, daß bei Krishnan unter Komponenten seiner Gemische Phenol und Anilin vorkommen, während andererseits nach Untersuchungen über obgenannte monomolekulare Schichten Anilin- und Phenolmoleküle in solchen Schichten auf Wasser flach liegen[2]).

B. Führt man in der Gleichung (16) für das Ellipsoid $k = 2\pi/\lambda'$, $\lambda' = \lambda/n$ (n = Brechungsindex des Flüssigkeitsgemisches für die Lichtwellenlänge λ) ein, so läßt sie sich in die Form

$$\frac{(\Delta_h - 1)\lambda^2}{n^2} = \frac{8\pi^2(\Theta_1 - \Theta_3)}{7V}\left[1 - 3\frac{(g_1 - g_2)^2}{\Gamma}\right] \quad (24)$$

bringen.

Wir sind hier von der speziellen Voraussetzung ausgegangen, die Krishnanschen Molekularschwärme seien von rotationsellipsoidaler oder zylindrischer Gestalt. Wir machen die weitere Annahme, im gegebenen Gemisch bei gegebener Temperatur oberhalb der kritischen Lösungstemperatur seien alle Schwärme annähernd gleich groß und außerdem gleich gebaut. Dann sind die Größen Θ_1, Θ_2, Θ_3 und ebenso g_1, g_2, g_3 bei allen Schwärmen konstante Größen und die Gleichung (24) ergibt die Beziehung

$$\frac{(\Delta_h - 1)\lambda^2}{n^2} = \text{const.} \quad (25)$$

Dieser Beziehung kommt übrigens allgemeinere Bedeutung zu, indem sie sich auch unmittelbar aus der Gleichung (1) ergibt, sobald konstante Größe und gleicher Bau der Schwärme einer gegebenen Form vorausgesetzt werden. Falls also bei einer gegebenen Temperatur die Molekularschwärme monodispers, von gleicher Form und von gleichem Bau sind, so sollte eine Prüfung der anomalen Depolarisation über verschiedene spektrale Gebiete bei derselben Temperatur die Erfüllung der Beziehung (25) ergeben. Bei rotationsellipsoidalen Schwärmen und den dazu gehörigen speziellen Fällen (faden- und scheibenförmigen Schwärmen) darf in den Grenzen der Analogie mit Makromolekülen polymerisierter hochmolekularer Stoffe gleicher Bau vorausgesetzt werden. Bei solchen Schwärmen kommt es also bloß auf die Monodispersität an.

Die Annahme der Monodispersität der Krishnanschen Schwärme einer gegebenen Form bei einer gegebenen Temperatur setzt offenbar zwei weitere Annahmen voraus. Demnach müßte man sich diese Schwärme bei einer gegebenen Temperatur als verhältnismäßig stabile Gebilde vorstellen bzw. die Anzahl der Schwärme dazwischen liegender Größen müßte in jedem Augenblick sehr klein sein. Es genügt hierzu, eine sehr große, bei einer gegebenen Temperatur gegebene Wachstumsgeschwindigkeit der Schwärme, andererseits dagegen eine kleine Zerfallsgeschwindigkeit anzunehmen. Um Einklang mit den Versuchsergebnissen Krishnans zu erhalten, müßte dann die Wachstumsgeschwindigkeit bei zunehmender Abweichung von der kritischen Temperatur stetig abnehmen, die Zerfallsgeschwindigkeit dagegen zunehmen. Folglich müßte dann die Monodispersität der Schwärme bzw. die Erfüllung der Beziehung (25) mit zunehmender Abweichung von der kritischen Temperatur immer mangelhafter werden.

C. Um eine angenäherte Vorstellung über die Empfindlichkeit der Krishnanschen Methode zu gewinnen, nehmen wir zur Auswertung den Wert $\varrho_h = 1/\Delta_h = 0{,}93$, welcher in den Beobachtungsergebnissen Krishnans wiederholt vorkommt[1]) und wenden darauf beide spezielle Formeln (19) und (23) an. Wir wählen dabei die von Gans gemachten Annahmen: Brechungsindex des Flüssigkeitsgemisches $n = 1{,}5$, $\lambda = \lambda' n = 400\ m\mu$. Für einen kreisscheibenförmigen Schwarm ergibt sich dann $\varrho \doteq 44\ m\mu$. Ein der Formel (19) entsprechender fadenförmiger Schwarm, der die gleiche Depolarisation wie ein der Formel (23) entsprechender kreisscheibenförmiger hervorbringt, hat im allgemeinen die Länge $l = \varrho\sqrt{6}$; somit im vorliegenden Beispiel: $l \doteq 108\ m\mu$.

1) J. R. Katz u. P. J. Samwell, Naturwiss. **16**, 592, 1928. — J. R. Katz, Trans. Farad. Soc. **32**/1, 77, 1936, Nr. 177, S. 80.

2) Geiger-Scheel, Handb. d. Phys. Bd. 22, Berlin 1926, S. 431.

1) R. S. Krishnan, l. c. **1**, 915, 1935, Tabellen II und V; l. c. **2**, 221, 1935, Tabelle IV. — Die letztere Tabelle enthält auch ein Meßergebnis $\varrho_h = 0{,}95$.

Die Krishnansche Methode wäre demnach hinreichend empfindlich, um auch die hypothetischen riesigen faden- und ringförmigen Moleküle Plotnikows in gewöhnlichen homogenen Flüssigkeiten bei Zimmertemperatur nachzuweisen, sofern ihre Anisotropie den Voraussetzungen der speziellen Formeln (19) und (23) entsprechen sollte. Man bleibt in dieser Hinsicht bei derselben Größenordnung der Empfindlichkeit auch für einen allgemeineren Fall der Anisotropie, welche den Ungleichungen (17) bzw. (20) entsprechen sollte. Bekanntlich konnte damals Krishnan in einer in verschiedenen homogenenen, optisch reinen Flüssigkeiten gerade zur Prüfung der Plotnikowschen Annahme unternommenen Reihe von Untersuchungen keine Spur einer anomalen Depolarisation beobachten[1]).

1) R. S. Krishnan, l. c. **1**, 211, 1934.

Zagreb, Ende März 1936.

(Eingegangen 1. Mai 1936.)

BESPRECHUNGEN.

Ph. Frank, Das Ende der mechanistischen Physik (Einheitswissenschaft Heft 6). 8°. 35 S. Wien 1935. Gerold & Co. RM 2.—.

Die sieben Abschnitte dieser Schrift tragen die Titel: I. Der Sündenfall der mechanistischen Naturwissenschaft. II. Die neue Physik ist nicht mechanistisch, sondern mathematisch. III. Die Lockerung der mechanischen Kausalität schafft Raum für das Eingreifen planmäßig wirkender Faktoren. IV. Die Unmöglichkeit genauer Beobachtungen und die Freiheit des Willens. V. Die neue Physik hilft der Psychologie aus einer Schwierigkeit. VI. Die neue Physik ist nicht mehr mosaikhaft-atomistisch, sondern ganzheitlich. VII. Das Ende der mechanistischen Physik. Das Ziel jedes Abschnitts ist es, kurz gesagt, den im Titel angedeuteten Gedanken als falsch oder inhaltlos nachzuweisen. Als wahrer Gehalt der Wandlung in der Physik bleibt der Satz übrig: „Das ‚Ende der mechanistischen Physik' ist das Ende der Vorstellung, man könne aus den Bewegungen der groben, langsamen Körper auch auf die von feinen, schnellen schließen" (S. 25). Die Ursache der fehlerhaften Verallgemeinerungen liegt im Fehlen „einer einheitlichen Sprache, die wir im Gesamtgebiet der Wissenschaft, in der Physik wie in der Biologie und Psychologie, verwenden können" (S. 25).

Diese Kritik ist an den meisten Stellen sachlich korrekt; doch muß ein Mißverständnis behoben werden. Nach einer in IV. und V. besprochenen Vermutung von Bohr könnte die Störung psychischer Vorgänge durch die Beobachtung die logische Freiheit liefern für die Verwendung des Begriffs der Willensfreiheit trotz des Vorhandenseins der psychischen und physiologischen Gesetzmäßigkeiten; Bohr vergleicht diesen Umstand mit der Störung eines atomaren Systems durch den Beobachtungsakt, welche die logische Freiheit für die gleichzeitige Verwendung der scheinbar einander ausschließenden anschaulichen Bilder von Wellen und Korpuskeln gibt. Der Verfasser erkennt in diesem Gedanken nur die Wiederentdeckung der längst bekannten Unzulänglichkeit der Selbstbeobachtung für die Psychologie an und sieht in ihm, als einem Rückfall in den der Vulgärpsychologie entnommenen Begriff der Willensfreiheit, im übrigen lediglich einen Beweis für die Notwendigkeit einer Vereinheitlichung der wissenschaftlichen Sprache. Er verweist auf die wissenschaftliche Psychologie von Achille-Delmas und Boll, die das Programm einer Vorhersage der menschlichen Handlungen enthält, und die psychopathologische Deutung des Freiheitserlebnisses durch „Kant" (nur das Literaturverzeichnis im Anhang weist übrigens — abgesehen von dem Inhalt der referierten Behauptungen — darauf hin, daß hiermit nicht der Philosoph Immanuel Kant, sondern der Positivist Otto Kant gemeint ist). In Wirklichkeit will Bohr gerade durch den Vergleich mit der Physik daran erinnern, daß kein methodischer Grund dafür besteht, den Begriff der Willensfreiheit, der im Bereich der täglichen Erfahrungen zweifellos als die angemessene Darstellung des Erlebten erscheint, als unwissenschaftlich zu verwerfen. Da hiermit nicht die Willensfreiheit „bewiesen", sondern nur durch den Hinweis auf eine bisher nicht klar erkannte Denkmöglichkeit ein Hindernis der fruchtbaren Anwendung dieses Begriffs aus dem Weg geräumt werden soll, genügt als Antwort nicht der Hinweis auf einen Entwurf der Psychologie, der ohne die Willensfreiheit auskommt, sondern es müßte gezeigt werden, daß dieser die einzig mögliche Psychologie darstellt.

Im Zusammenhang hiermit steht ein allgemeines Bedenken gegen die Kritik des Verfassers. Er berücksichtigt nicht genug die Fruchtbarkeit und Notwendigkeit auch solcher Fragen und Vermutungen, die erst durch die fertige Theorie selbst, zu der sie den ersten Zugang bahnen, einen präzisen Sinn bekommen (wie z. B. in der Physik selbst die Hypothesen der Lichtquanten und der Materiewellen), und den Nutzen, den hierbei der Hinweis auf neue Denkmöglichkeiten leisten kann. Die Frage, ob die vielfach vermutete Analogie zwischen der modernen Physik und neueren Erkenntnissen auf anderen Gebieten beim heutigen Stand des positiven Wissens direkt nachweisbar ist, muß zwar um der Klarheit willen genau geprüft werden; trotzdem ist sie von geringerer Bedeutung neben der Frage, ob das Suchen nach dieser Analogie zur Eroberung neuer geistiger Bereiche den Anstoß geben kann. Der Verfasser glaubt die erste Frage verneinen zu müssen; man möchte wünschen, daß er deutlicher gesagt hätte, daß damit über die zweite Frage nicht entschieden ist.

C. F. v. Weizsäcker.

F. Leiri, Eine Theorie vom Hören als Folge von Mikrophonwirkungen im Ohr. (Sonderdruck aus den Acta Societatis Medicorum Fennicae „Duodecim" Ser. B, Tom. XXI, Fasc. 3.) 8°. 111 S. Mit 6 Abb. Helsinki 1935. Vertrieb durch Akateeminen Kirjakauppa. Finn. M. 50.—.

In den letzten Jahren hat sich die Forschung in verstärktem Maße mit der Frage beschäftigt, auf welchen physikalischen Vorgängen das Hören beruht. Die Fortschritte in der akustischen Meßtechnik ermöglichten die Durchführung ganz neuer Experimente; in der theoretischen Behandlung wurden die verschiedensten Ansätze erwogen. Trotzdem ist eine Lösung des schwierigen Problems immer noch nicht gelungen. Einen wertvollen Beitrag liefert das vorliegende Buch.

Das Neue an der hier dargestellten Theorie besteht darin, daß nicht nur rein akustische, sondern auch elektrische Vorgänge in die Betrachtung einbezogen werden. Die Berechtigung hierzu ist durch Versuche gegeben, die beweisen, daß in den Gehörnerven Wechselspannungen von der Frequenz der auffallenden Schallwellen auftreten. Aus verschiedenen Gründen gelangt der Verfasser zu dem Schluß, daß bei der Wahrnehmung der „musikalischen" Töne bis zu etwa 4000 Hertz ein anderer Mechanismus wirksam ist als bei der Wahrnehmung der höheren „ultramusikalischen" Töne. Die musikalischen Töne sollen durch Schwingungen der das Cortische Organ überdeckenden Membrana tectoria übertragen werden, die ultramusikalischen Töne durch Schwingungen der Basilarstränge. In beiden Fällen kommt nach der Ansicht des Verfassers eine Mikrophonwirkung zustande: Bei der Wahrnehmung der musikalischen Töne soll ein Teil der schwingenden Membrana tectoria zusammen mit zwei Nervensträngen einen geschlossenen Kreis von Leitern bilden; die Strömung des Blutes in einem den Schneckenwindungen folgenden Gefäß (Vas spirale) soll ein konstantes Magnetfeld hervorrufen. Wenn die Membrana tectoria schwingt, werden dann nach dem elektrodynamischen Prinzip in dem Stromkreis Wechselspannungen induziert. In ähnlicher Weise soll bei der Wahrnehmung der ultramusikalischen Töne eine Mikrophonwirkung elektrostatischer Natur eine Rolle spielen.

Bei der großen Anzahl neuer Gedanken erscheint das Buch sehr geeignet, der weiteren Forschung wertvolle Anregungen zu geben. Wieweit die Vorstellungen des Verfassers von dem Ablauf der Hörvorgänge richtig sind, werden erst weitere Experimente entscheiden können. Auf jeden Fall handelt es sich hier um einen außerordentlich interessanten Versuch, das Problem des Hörens zu klären. Am Schluß des Buches gibt der Verfasser ein ausführliches Verzeichnis des Schrifttums über die Theorie des Hörens. K. Schuster.

G. B. B. M. Sutherland, Infra-Red and Raman Spectra. Methuen's Monographs on Physical Subjects. Kl.-8°. XI u. 112 S. Mit 27 Abb. London 1935. Methuen & Co. Ltd. Geb. sh. 3/— net.

Es ist von vornherein klar, daß der Verfasser in dem kleinen Bändchen nicht eine erschöpfende Darstellung der beiden Gebiete geben will, von denen jedes allein einen wesentlich umfangreicheren Band zu füllen vermag. In der Tat sagt der Verfasser im Vorwort, daß er die Ultrarot- und Ramanspektra als Methoden zur Untersuchung der Molekülstruktur behandeln will. So sind beide Gebiete unter demjenigen Gesichtspunkt zusammengefaßt, den man für jedes als den wichtigsten ansehen muß.

Was von diesem Standpunkt aus hauptsächlich wissenswert ist, bringt der Verfasser in einer natürlich sehr gedrängten, aber klaren Darstellung. Das erste Kapitel enthält die experimentellen Methoden zur Untersuchung von Ultrarot- und Ramanspektren, während die vier weiteren Kapitel theoretischen Inhalts sind und Beobachtungsergebnisse nur als Beispiele bringen. Im zweiten Kapitel werden die Normalschwingungen von Molekülen und die Auswahlregeln für das Auftreten von Grund- und Kombinationsschwingungen im Ultrarot und beim Ramaneffekt behandelt. Hieran schließt sich im dritten Kapitel die Darstellung der Rotationsstruktur und damit der Rotationsschwingungs- und Rotationsschwingungs-Raman-Spektra der Gase. Das vierte Kapitel ist „Langwellige Spektra" überschrieben und behandelt die Rotations- und Rotations-Raman-Spektra der Gase und die Gitterschwingungen der Kristalle. Schließlich gibt das fünfte Kapitel eine Anleitung zur Bestimmung der Molekülstruktur aus einem gegebenen Ultrarot- oder Ramanspektrum mit Anwendung auf mehrere typische Beispiele.

Das Buch ist nur für den physikalisch weitgehend vorgebildeten Leser geschrieben. Sonst wäre die Fülle des Stoffes nicht in dem geringen Umfang unterzubringen gewesen. Für solche Leser kann das frisch und lebhaft geschriebene Büchlein zur schnellen Orientierung über das Gebiet sicherlich sehr bequem sein. Auch für denjenigen, der mit dem Stoff schon vertraut ist, können die Tabellen und die Zitate der wichtigsten neueren Arbeiten, die am Ende jedes Kapitels zusammengestellt sind, von Nutzen sein.

Eine Einzelheit sei noch erwähnt: Im Vorwort betont der Verfasser, wie wichtig gegenwärtig das behandelte Gebiet sei und erwähnt dabei, daß noch vor zehn Jahren Ultrarotspektra "as a kind of scientific curiosity" angesehen wurden. Das ist, wenigstens in Deutschland, sicherlich nicht so gewesen. Um nur zwei Tatsachen anzuführen: Die Strahlungsmessungen von Rubens und Kurlbaum im Ultrarot gaben schon im Jahre 1900 den entscheidenden Anstoß zur Aufstellung des Strahlungsgesetzes durch Planck, und die Untersuchung der Rotationsstruktur der ultraroten Gasspektra, die seit etwa 1913 in vollem Gange war, hat wesentlich bei der Entwicklung der Quantentheorie mitgewirkt. Die ernste Bedeutung dieses Gebietes stand also seit mehreren Jahrzehnten außer Zweifel. Doch ist mit dieser Bemerkung natürlich nichts gegen den gediegenen Inhalt des Bändchens gesagt. G. Hettner.

Nachrichten.

Ernannt: Der a. o. Professor an der Universität Breslau (früher an der Technischen Hochschule München) Dr. Erwin Fischer zum ord. Professor der chemischen Technologie ebenda, der Dozent für Gerberei- und Kolloidchemie an der Technischen Hochschule Darmstadt Dr. Adolf Küntzel zum planmäßigen a. o. Professor ebenda.

Gestorben: Der Hilfsprofessor der organischen Chemie an der Columbia Universität in New York Dr. Theod. C. Taylor.

Verantwortlicher Schriftleiter: Professor Dr. Dr. h. c. P. Debye, Berlin. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: A. Plohmann, Leipzig. — Verlag S. Hirzel, Leipzig C1, Königstr. 2. — Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig. — DA. IV. Vj. 1935: 1400. — Zur Zeit gilt Anzeigenpreisliste 3. — Printed in Germany.